

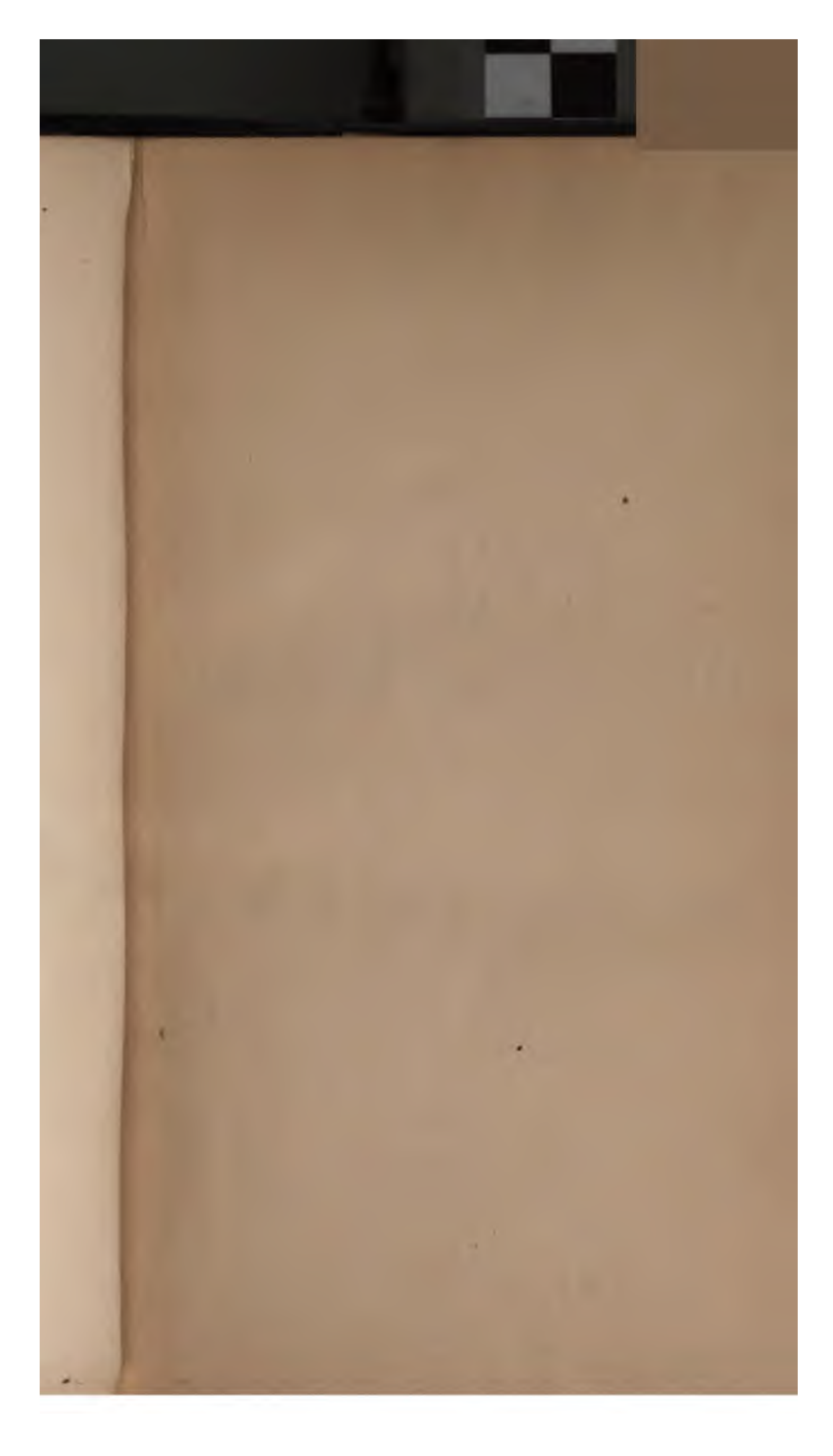
PL RESEARCH LIBRARIES
433 06275227 8













ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND CXI.



ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

EIN UND ZWANZIGSTER BAND.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN UND SECHS STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1860.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

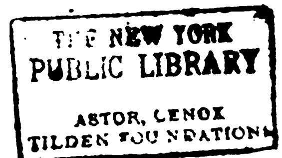
J. C. POGGENDORFF.

HUNDERT UND ELFTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SIEBEN UND ACHTZIGSTER.

NEBST ZWEI KUPFERTAFELN UND SECHS STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1860.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.


THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
ASTOR, LENOX
TILDEN FOUNDATIONS

Inhalt

des Bandes CXI der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

Zweites Stück.

(*Geschlossen am* 20. *October* 1860.)

Drittes Stück.

(*Geschlossen am* 10. *November* 1860.)

Viertes Stück.

(*Geschlossen am* 1. *December* 1860.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

Berichtigungen.

Zum Aufsatz von H. Vogel.

S. 233 Z. 15 v. o. statt: dem specifischen oder dem Atomgewicht lies: der specifischen Wärme oder dem Atomgewicht

S. 234 Z. 4 v. o. statt: Kupfer 0,536 lies: Kupfer 0,593

S. 235 Z. 10 v. o. statt: $q \frac{am^2}{sn}$ lies: $q = \frac{am^2}{sn}$

S. 235 Z. 12 v. o. statt: $\frac{am^2}{s}$ lies: $\frac{am^2}{sn}$

Zum Aufsatz des Fürsten Salm-Horstmar.

Darin ist Seite 339 zu berichtigen, dafs es *nicht* die Asche von *Lycopodium clavatum* war, welche untersucht wurde, sondern die von *L. complanatum*, welche Pflanze auf trocknen Heiden, wenigstens gewöhnlich, in grofsen ringförmigen Kreisen wächst.

Zum Aufsatz von A. Winkler.

S. 447 Z. 1 v. o. statt: in lies: aus
S. 452 Z. 3 v. u. statt: leichter lies: lichter
S. 453 Z. 6 v. o. Nach: »lösten sich« hinzuzusetzen: in Wasser
S. 453 Z. 7 v. u. statt: in lies: und
S. 455 Z. 8 v. o. statt: andere lies: niedere
S. 456 Z. 11 v. u. statt: Lösen lies: Kochen
S. 457 Z. 6 v. u. statt: andere lies: niedere
S. 458 Z. 17 v. o. statt: gröfserer lies: gehöriger

Zum Aufsatz von Segnitz.

S. 474 Z. 2 v. u. ist nach dem Wort »Zugrundlegung« einzuschalten: des Mariotte'schen Gesetzes und Vernachlässigung

S. 478 in Formel (VIII) statt: $\frac{p_0+p_1}{2p}$ lies: $\frac{p_0+p_1}{2p_0}$

1860. ANNALEN №. 9.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXI.

I. *Ueber das Entstehen und das Wachsen der Krystalle nach mikroskopischen Beobachtungen; von Frankenheim.*

1. Die Fernwirkung.

Der an der Spitze der Krystallkunde stehende Satz, daſs die Bildung der Krystalle auf Kräften beruhe, die bloſs in unmerklicher Entfernung, d. h. in Berührung wirken, ist schon von Lavoisier einer unrichtigen Angabe von Beaumé gegenüber behauptet worden. Dennoch werden von Zeit zu Zeit Versuche angeführt, nach welchen sich die Krystallisationskraft durch Firniſs, Glimmer und sogar durch eine mehrere Millimeter dicke Schicht Flüssigkeit verbreiten soll.

Ein Alaun-Krystall z. B. soll in einer gesättigten Lösung auch dann in parallelen Schichten fortwachsen, wenn er mit einer dichten Firniſsschicht bedeckt ist. Dieses ist jedoch, wie ich schon vor vielen Jahren (Pogg. Annal. 1836. Bd. 37, S. 518) durch mikroskopische Beobachtungen nachgewiesen habe, so wenig der Fall, daſs sogar der allen chemischen Reactionen sich entziehende Ueberzug, mit dem sich die Körper an der Atmosphäre bedecken, hinreichend ist, ihren Einfluſs auf die Krystall-Bildung zu hemmen. Aber eine Firniſsschicht ist selten dicht genug um den Krystall vor dem Eindringen einer Flüssigkeit, wie vor chemischen Einflüssen vollständig zu schützen. Die kleinste Unterbrechung des Firnisses genügt, um die parallele Ausscheidung krystallinischer Theile aus dieser Stelle zu bewirken. Diese ziehen sich dann über den Firniſs oder was sonst die Verbindung gestört haben mag, hin und geben dem Ganzen das Ansehen eines einfachen Krystalls. Aber

an der Leichtigkeit, mit welcher sich diese Schicht ablösen läſst, kann man erkennen, daſs sie nur an wenigen Stellen stetig mit dem Krystall verbunden ist. Aehnliche Resultate haben auch Kopp (Annal. der Chem. 1855, Bd. 94, S. 118) und Senarmont (Pogg. Ann. Bd. 100, S. 162 und *Comptes rendus T.* 43, *p.* 799) in neuerer Zeit erhalten.

Man glaubt ferner gesehen zu haben, wie Kryställchen, die in einer gesättigten Lösung schweben, sich bald anziehen, bald abstoſsen, sich aber zuletzt dennoch vereinigen; wie sich besonders gröſsere an den Wänden oder an dem Boden des Gefäſses liegende Krystalle durch Anlegen von schon gebildeten Krystallen vergröſsern.

Was die Abstoſsung betrifft, so ist sie natürlich nur scheinbar: sie ist fast nur die Fortsetzung derselben Bewegung, welche die Krystalle einander näherte. Aber auch eine Anziehung findet zwischen gleichartigen Krystallen in keiner anderen Weise statt als zwischen heterogenen Körpern, als zwischen dem Krystall und dem Glase des Gefäſses. Die festen Theilchen, die sich treffen, bleiben an einander hängen, sie legen sich, sie mögen gleichartig seyn oder nicht, am leichtesten mit ihren gröſsten Flächen an einander; es lagert sich ein Plättchen auf das andere, und es drehen sich, wenn Bewegung möglich ist, die Stäbchen so, daſs die Hauptrichtungen parallel werden und bei dem Fortgange der Krystallisation wachsen sie an einander fest.

Aber damit ist auch die Wirkung vollendet. Ich habe bei sorgfältigen Beobachtungen in dicken Tropfen, welche den Bewegungen mikroskopischer Krystalle ein genügendes Feld darbieten, und in denen eine groſse Menge von Krystallen schwebte, zwar oft gesehen, daſs die Krystalle wie andere in der Flüssigkeit schwebende Theile sich näherten und entfernten und auch an einander legten. Aber eine Verbindung zweier von einander unabhängig gebildeter Krystalle in einer parallelen oder zwillings-ähnlichen Lage habe ich niemals wahrgenommen. Während sich z. B. Gyps aus einer Lösung stets parallel an einem Blättchen Marienglas ausscheidet, lagern sich in der Lösung schwebende Gyps-

kryställchen zwar mit ihrer Hauptrichtung auf der Platte, aber die übrigen Richtungen sind nur zufällig. Die Gypskryställchen würden sich ebenso auf Glas lagern.

Jamin, der die Beobachtung gemacht hat, dafs das spec. Gewicht einer krystallisirenden Lösung in der Nähe eines Krystalls kleiner ist als in einiger Entfernung von ihm, erklärt dieses durch eine unmittelbare Wirkung des Krystalls auf diese Theile der Flüssigkeit. Wir werden sehen, dafs sie blofs Folge einer Uebersättigung ist.

2. Ueberschmelzung und Uebersättigung.

Es giebt eigentlich, wie Lowitz schon 1794 in einer trefflichen Abhandlung (*Nov. comm. Petropol. T. XI, p.* 271) nachgewiesen hat, nur *eine* Bedingung, welche das Bestehen einer Flüssigkeit unterhalb ihres Frierpunktes vollständig verhindert, nämlich ihre Berührung mit einem Krystalle gleicher Art. Aufserhalb dieser Berührungsfläche kann sich eine Flüssigkeit, an welchen Körper sie auch gränzen und wie sie auch bewegt werden mag, stets mehr oder weniger unter ihren Frierpunkt abkühlen ohne zu erstarren. Sobald sich aber ein Krystall an *einer* Stelle gebildet hat, pflanzt sich die Krystallisation von Theilchen zu Theilchen so lange fort, bis kein Theil, dessen Temperatur unter dem Frierpunkt geblieben ist, noch flüssig ist. Die Wahrscheinlichkeit, dafs ein Tropfen erstarre, ist daher um so geringer je kleiner er ist, und während ein einige Centimeter grofser Tropfen z. B. von Schwefel, nur unter sehr günstigen Umständen 10 bis 20° unter seinem Schmelzpunkte flüssig bleibt, ist nichts leichter, als ihn in einer offenen Glasschale in zahlreichen mikroskopischen Tröpfchen bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten.

Auch Niederschläge, sowohl aus chemischen Verbindungen, wie aus blofsen (cohäsiven) Auflösungen, treten sogar dann leicht in Tropfen auf, wenn sie in normalem Zustande bei der Temperatur ihrer Bildung fest seyn würden. Diese meistens sehr kleinen Tropfen erstarren gewöhnlich nach einiger Zeit bald zu einem einzigen Krystall, bald zu

einer Krystalldruse, deren Individuen natürlich meistens so klein sind, dafs das Ganze sich von den noch flüssigen Tropfen entweder gar nicht oder nur durch seine Undurchsichtigkeit unterscheiden liefs.

Beide Arten von Kügelchen, die festen und die flüssigen, sind oft mit einander verwechselt worden und da man die Erscheinungen, welche man an den flüssigen wahrnahm, auch auf die festen übertrug und umgekehrt, ist man zu manchen seltsamen Hypothesen verleitet worden. Man hielt sie beide für fest, und da keine Krystallisation an ihnen sichtbar war, für amorph. Da die Tropfen aber zuweilen ihre Gestalt veränderten oder gar zusammenflossen, so erklärte man sie bald für halbflüssig, bald für hohl, wie Seifenblasen, und füllte diese mit verschiedenen Stoffen, unter andern auch mit Wärmestoff. Man ging so weit die aus den Tröpfchen zuweilen in sehr deutlicher Form hervorgegangenen Krystalle für eine flüssige Masse zu halten, welche blofs mit einer der Oberfläche eines Krystalls ähnlichen Haut umgeben sey.

Die Bildung dieser Tropfen kann am Schwefel und am Phosphor gut beobachtet werden. Wenn man eine Lösung von *Schwefel* in Aether unter dem Mikroskope verdampfen läfst, so bedeckt sich das Feld mit durchsichtigen Schwefel-Tröpfchen, die nach einiger Zeit theils in einzelne Krystalle, theils in Krystall-Drusen verwandelt sind, die sich durch ihre Rauhheit und geringe Durchsichtigkeit zuweilen auch durch ihre Wirkung auf das polarisirte Licht sehr bestimmt von den Tropfen unterscheiden lassen. Zuweilen sieht man deutlich, wie der Tropfen an einem Punkte zu erstarren beginnt und die krystallinischen Fasern, die ihn nach allen Richtungen durchziehen bis er fest geworden ist. Mit Wasser oder Weingeist bedeckt, erhalten sich die Tropfen länger wie an der Luft, sie bewegen sich auf dem Objecttische, kleinere vereinigen sich zu einem gröfseren und erstarren oft erst dann, wenn sie mit einem fremden Körper berührt werden. Tropfen ähnlicher Art schlagen sich aus einer 60 bis 80° warmen Lösung von Schwefel in Terpentinöl

nieder, also bei einer Temperatur, welche weit unter dem Frierpunkt des Schwefels liegt.

Der Schwefel *erhält* sich also nicht nur flüssig, in einer tief unter seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur, wenn er in einer höhern gebildet war, sondern er *entsteht* auch in niederer Temperatur und erhält sich darin wie ein überschmolzener Körper.

In ähnlicher Weise verhält sich auch der *Phosphor*, nur mit den von seiner leichtern Schmelzbarkeit und Verbrennlichkeit herrührenden Abänderungen. Seine Lösung in Aether und Alkohol, in gewöhnlicher Temperatur unter dem Mikroskop verdampft, läſst Tropfen zurück, die wenn sie nicht mit einem fremden Körper berührt werden, lange Zeit flüssig bleiben. Sie entstehen auch und zwar in sehr groſser Menge, wenn man Wasser auf die Aetherlösung bringt. Es bildet sich zwar bald Phosphorsäure und das Wasser wird durch essigsaures Blei stark getrübt; aber dieses stört die Phosphortropfen nicht, die sich im Wasser bewegen und zuweilen zusammenflieſsen.

Ein Stückchen Phosphor, in die Vertiefung eines Objectglases gelegt und ein wenig, aber nicht bis zur Schmelztemperatur erwärmt, sublimirt und schlägt sich an einer darüber liegenden durch Aether kalt gehaltenen Glasplatte nieder. Wenn die obere Platte der untern sehr nahe ist, so ist die Erwärmung der letzten nicht einmal nothwendig. Der Phosphor legt sich an die obere Platte in Tropfen an, auch wenn ihre Temperatur unter 0° ist. Es *entsteht* also der Phosphor auch in Temperaturen, die gegen 40° unter seinem Schmelzpunkte sind, in flüssigem Zustande.

Bei dem *Schwefel* läſst sich diese Sublimation in Tropfen ebenfalls hervorbringen, nur muſs die obere Platte etwas erwärmt werden, jedoch lange nicht bis zur Schmelzhitze des Schwefels.

Man darf bei diesen Versuchen nicht vergessen, daſs man z. B. bei Quecksilber ein Destillat in Tropfen noch bei mehr als 300° unter dem Siedpunkte wahrnehmen kann und daſs es noch zweifelhaft ist, ob der in gewöhnlicher

Temperatur bei Schwefel entwickelte Dampf mit dem bei der Siedhitze entstehenden identisch, oder ob er allotropisch von ihm verschieden sey.

Auch bei dem *Selen* ist dieses der Fall. Aber die Beobachtungen sind weniger deutlich, weil es bei dem sehr geringen Grade seiner Durchsichtigkeit oft unmöglich ist die festen und flüssigen Theile zu unterscheiden [1]).

Gleicher Art sind auch die Kügelchen, welche man bei vielen Salzen durch Präcipitation ihrer Lösungen in Wasser durch Weingeist oder Säuren erhält. Es sind Tropfen, die eine Zeit lang in der Flüssigkeit schweben bis sie niederfallen und am Boden liegend früher oder später erstarren.

Man beobachtet dieses sehr deutlich an einem Tropfen gesättigter Lösung von *schwefelsaurer Thonerde* in Wasser, die durch Alkohol stark getrübt wird. Diese Trübung rührt von unzähligen Tröpfchen her, die nach einiger Zeit niederfallen und sich dort in reguläre Octaëder verwandeln. Auf ähnliche Weise verhalten sich schwefelsaures Natron, Manganoxydul, schwefelsaure und chromsaure Magnesia, Salmiak und andere leichtlösliche Salze.

Bei schwerlöslichen Salzen und solchen, deren Schmelzpunkt sehr hoch liegt ist diese Art von Ueberschmelzung in der Regel nicht leicht zu beobachten. Indessen kann man sie bei starker Vergröfserung noch bei dem *kohlensauren* Kalk wahrnehmen. Schon Ehrenberg hat vor langer Zeit bei der Einwirkung von Kohlensäure auf Kalklösung Kügelchen beobachtet, die er für fest hielt. Am meisten hat sich Link damit beschäftigt und seine Versuche für wichtig genug gehalten, um sie nicht nur in Pogg. Ann. 1839, Bd. 46, S. 258, sondern auch in einem besonderen Schriftchen mit französischem und deutschen Text: »Ueber die Bildung der festen Körper, *De la formation des corps solides, Berlin* 1847« bekannt zu machen. Sie sind zwar gröfstentheils richtig, aber freilich fast immer falsch

1) Einige dieser Erscheinungen habe ich schon Pogg. Ann. 1836, Bd. 39, S. 376 beschrieben.

gedeutet. Blasen werden mit Vollkugeln verwechselt, Tropfen mit festen Körpern und kugelförmige Krystalldrusen für einfache Krystalle gehalten. Daher glaubte er auch gesehen zu haben, dafs feste Kugeln sich in einfache Krystalle verwandelten, kleine Krystalle zu gröfsern zusammenflossen u. dergl. m. Der wichtige Einflufs der Ueberschmelzung und Uebersättigung scheint ihm, wie mehreren Anderen, die sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt haben, unbekannt geblieben zu seyn.

Auch der *Wasserdampf* verwandelt sich unter 0° keineswegs immer in Eis, sondern gewöhnlich in Dunst, d. h. ein Aggregat von Wasserkügelchen, nicht -Bläschen, wie man durch Saussure's Autorität verleitet, noch bis vor Kurzem fast allgemein annahm. Die Wolken haben mit sehr seltenen Ausnahmen im Winter keine Eigenschaft, die ihnen im Sommer fehlte und auch die Regentropfen scheinen zuweilen kälter als 0° zu seyn und erst an der Erdfläche plötzlich zu erstarren. Die Lichtphänomene, welche eine Folge in der Atmosphäre suspendirter Eistheilchen sind, treten auch in sehr niedrigen Temperaturen nur selten ein.

Ueberhaupt sind diese Zustände, obgleich leicht zerstörbar, nicht Ausnahme, sondern Regel. Kein Körper erstarrt sogleich, nachdem er seinen Schmelzpunkt überschritten hat, und es ist wahrscheinlich, dafs es zur Herstellung des normalen Zustandes stets einer fremden Ursache, z. B. der Berührung mit einem von ihm noch nicht benetzten fremden Körper bedarf, und dafs diese um so leichter wirkt, je weiter der Schmelzpunkt überschritten ist.

Ganz dasselbe findet auch bei der Uebersättigung von Salzlösungen statt. An den Stellen, wo der Krystall sich bildet, scheidet sich natürlich alles überschüssige Salz aus und kann nur allmählich durch Diffusion von den benachbarten Schichten ersetzt werden. Die in der Nähe des Krystalls befindliche Flüssigkeit ist daher ärmer an Salz und specifisch leichter als die entfernteren, bei welcher die Uebersättigung noch ungestört ist. — Man ist also nicht genöthigt, diese Ungleichheit in der Dichtigkeit der Lösung

mit **Jamin** für das Product einer unmittelbaren Wirkung des Krystalls auf entfernte Körper zu halten.

3. Halbflüssige Körper.

Die Ueberschmelzung ist von bedeutendem Einfluſs auf den Zustand der halbflüssigen Körper. Diese, deren Eigenschaften zwischen denen der festen und flüssigen Körper zu stehen scheinen, sind in der Regel sehr wenig stabil. Durch geringe Temperatur-Veränderungen werden sie bald fest, bald flüssig, und oft verlieren sie ihre Beweglichkeit, ohne eine Veränderung der Temperatur, bloſs durch den Einfluſs der Zeit. Die überwiegende Mehrheit dieser Körper ist jedoch erweislich ein mechanisches Gemisch eines flüssigen und eines festen Bestandtheils, die sich nicht zu einer homogenen Masse durchdringen, sondern nur neben einander liegen.

Der Gyps, der aus einer verdünnten Lösung von salzsaurem Kalk durch Schwefelsäure gefällt wird, besteht unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln. Aus einer concentrirten Lösung gefällt, ist der Gyps so verfilzt und mit Flüssigkeit durchzogen, daſs er sich wie eine halbflüssige Masse verhält.

Wachs und alle Arten Fett oder Fettsäuren und Harze sind Gemenge eines flüssigen Theils und mikroskopischer Krystalle, die aber als Körper von fast gleichem specifischen Gewichte und starker Flächenanziehung nun schwer von einander zu trennen sind; jedoch sind die Krystalle oft zu erkennen, wenn man einen Tropfen recht dünn auf eine Glasscheibe streicht und mit einer passenden Flüssigkeit anrührt. Eine ähnliche Verbindung, nur daſs sich die Krystalle nicht nachweisen lassen, sind Seife und Kautschuk, der diesem Gefüge seine Elasticität verdankt.

In diesen halbflüssigen Körpern befinden sich die flüssigen Theile, welche durch den festen Bestandtheil fein vertheilt und vor Störungen geschützt sind, in einer zur Ueberschmelzung sehr günstigen Lage, so daſs sie auch unter ihrem Schmelzpunkte lange flüssig bleiben und das Ganze

in einem plastischen Zustande erhalten können. Wenn die Erkaltung fortdauert, so erstarren zwar die flüssigen Theile, da dieses aber an den vielen von einander isolirten Stellen nur allmählich und in weit längeren Zeiträumen eintritt, als es bei einer stetigen Flüssigkeit der Fall seyn würde, so wird auch die Erstarrung des ganzen Körpers über einen gröfsern Zeitraum vertheilt werden.

Dieser Uebergang wird noch durch den Umstand verzögert, dafs in allen diesen Körpern ein Theil des flüssigen Bestandtheils in dem festen auflöslich ist. Bei einer gewissen Temperatur ist alles flüssig. So wie diese fällt, scheidet sich ein Theil der gelösten Stoffe aus und dieses dauert stetig fort, so lange noch ein Theil flüssig ist. Der Körper hat also in dem langen Zwischenraum der Temperaturen, wo alles fest und wo alles flüssig ist, alle Eigenschaften, die man halbflüssigen Stoffen zuschreibt. Aber er verdankt diese nicht einem homogenen Gefüge, sondern blofs der Mengung von Stoffen, von denen ein jeder einen eben so scharfen Uebergang zwischen den Aggregat-Zuständen hat, wie Wasser, Schwefel oder Zink.

Ist die Masse endlich erstarrt, so wird sie, wie fast alle Gemenge, gröbere wie feinere, sehr spröde und ohne erkennbare Zeichen von Krystallisation. Sind die Gemengtheile sehr fein, so kann sie eben so vollkommen durchsichtig seyn und aus demselben Grunde wie eine gut polirte Oberfläche das Licht regelmäfsig reflectirt und bricht, je gröber sie sind und je verschiedener ihre Lichtbrechungskraft, desto geringer ist die Durchsichtigkeit und in der Regel sind daher Körper dieser Art trübe und selbst ganz undurchsichtig, obgleich die Bestandtheile für sich vollkommen wasserhell sind.

So ist's bei vielen Metall-Legirungen, bei Harz, Wachs, Gummi, einigen Zucker-Arten, denen man auch die Glas-Arten zuzählen kann, welche nach neueren Beobachtungen ebenfalls Gemenge von Kieselerde mit mehreren Silicaten sind.

Es giebt zwar *halbflüssige* Körper, bei denen diese Er-

klärung nicht zulässig zu seyn scheint, weil ihre chemische Zusammensetzung ganz homogen ist. Aber auch diese sind ein Gemisch zweier oder mehrerer heterogener, wenn auch elementar gleich zusammengesetzter Stoffe, die in einer Verwandlung begriffen sind, deren Endpunkte die Bildung eines homogenen Stoffes sind.

Für den *Schwefel* habe ich schon vor vielen Jahren (Pogg. Ann. 1836, Bd. 39, S. 380) nachgewiesen, dafs er im gallertartigen Zustande eine Verbindung des schwarzen, auch in hoher Temperatur festen Schwefels mit einer oder zwei minder feuerfesten Schwefel-Arten ist. Der flüssige Schwefel erhält sich ungeachtet seiner Berührung mit anderem festen Schwefel auch in niedrigen Temperaturen und ich habe oft gesehen, dafs die krystallinischen Schwefelfäden, die sich durch ein überschmolzenes Schwefeltröpfchen hindurchzogen und dasselbe rasch zum Erstarren brachten, an der Gränze einer andern noch flüssigen Schwefel-Art zu wachsen aufhörten, ganz so wie es bei der Berührung eines ganz heterogenen Körpers der Fall gewesen wäre. Je niedriger die Temperatur, desto langsamer ist die Umwandlung der allotropischen Körper; und so kann der Schwefel auch bei gewöhnlicher Lufttemperatur eine Zeit lang flüssige Theile und dadurch seine Weichheit behalten, bis die Umwandlung ganz vollendet ist.

Auf ähnlichen Ursachen beruht die Weichheit des gewöhnlichen *Phosphors*, der niemals ganz von dem sich auch in niedriger Temperatur bildenden rothen Phosphor frei ist, die des *Selens* in gewissen Temperaturen und vieler Körper organischen Ursprungs, bei denen zur Wirkung der Allotropie noch die des Sauerstoffs und des Wassers der Luft hinzutritt. Einige dieser Umwandlungen z. B. beim Schwefel, können mit dem Polarisations-Mikroskope verfolgt werden, wo die Erstarrung einer Flüssigkeit oder die Umsetzung eines festen Körpers in einen andern allotropischen Zustand von deutlichen Polarisations-Farben begleitet ist.

In dem in einer Flüssigkeit entstandenen und von ihr gleichförmig umgebenen Krystall müssen alle Flächen sich vergröſsern ohne in ihrer relativen Ausdehnung eine Veränderung zu erfahren. Aber diese Gleichförmigkeit, auch wenn sie einmal vollständig vorhanden wäre, würde von den Strömungen gestört werden, welche aus mehreren Ursachen in der krystallisirenden Flüssigkeit entstehen und den verschiedenen Flächen den krystallisirenden Stoff in ungleichem Maaſse zuführen. Verticale und horizontale Flächen werden daher, auch wenn sie eine krystallographisch gleiche Lage haben, einander niemals gleich werden.

Je kleiner diese Strömungen sind, desto gleichförmiger wird die Ausbildung seyn. Die vollkommenste Symmetrie der Gestalt haben daher Krystalle, die in einer halbflüssigen Masse von fast gleichem specifischen Gewichte anschieſsen, wo die Wirkungen der Schwere und die Strömungen sehr geschwächt sind. Aus diesem Grunde haben auch die im Porphyr gebildeten Krystalle eine sehr symmetrische Form.

Die aus einem Tropfen abgesetzten mikroskopischen Krystalle liegen gewöhnlich mit einer ihrer Hauptflächen auf dem Glase des Object-Tisches auf und haben parallel dieser Fläche in der Regel eine gröſsere Ausdehnung als perpendiculär darauf. Aber bei den zur Unterlage gleich geneigten Flächen läſst die Symmetrie wenig zu wünschen übrig. Das Feld ist, wo überhaupt Einzelkrystalle entstehen, mit einer Menge von Krystallen ungleicher Gröſse bedeckt, in denen, so lange ihr Umfang klein gegen den des Tropfens ist, die krystallographisch gleichen horizontalen Kanten nahe gleich lang sind, und auch zwischen krystallographisch ungleichen, z. B. den Seiten eines Rechtecks oder Rhomboïds findet, wie ich mich durch mikrometrische Messungen überzeugt habe, ein nahe constantes Verhältniſs statt.

Wo die Abweichung in der Symmetrie zur Regel wird und sich nicht durch *den* Einfluſs der Lage oder durch

Mangel an Stoff erklären läfst, darf man mit hoher Wahrscheinlichkeit auf das Daseyn einer krystallographischen Verschiedenheit der Flächen rechnen, wenn auch die Gleichheit oder Rechtwinklichkeit einiger Winkel dagegen zu sprechen scheint. Ich werde bei einer andern Gelegenheit mehrere Beispiele davon mittheilen.

Zuweilen fehlt es dem Krystall an Stoff sich symmetrisch auszubilden. In diesem Falle treten je nach Umständen verschiedene Erscheinungen ein. Bei schneller Krystallisation pflegt die Oberfläche des Krystalls sich mit einer Menge kleiner, ihm an Gestalt ähnlicher und parallel gelagerter Krystalle zu besetzen. Da die letzten Stoffe einer verdampfenden Flüssigkeit oft eine von der Hauptmasse etwas abweichende Beschaffenheit haben, so nehmen diese Krystalle in einigen Fällen andere Nebenflächen an, aber die Lage bleibt parallel. Hat die unter dem Mikroskop sich vergröfsernde Krystalltafel eine solche Lage, dafs die Gränzlinie der verdampfenden Flüssigkeit einen Winkel beinahe abstumpft, so werden die von dem Winkel entfernten Theile der Schenkel noch Stoff vorfinden, wenn es den der Ecke näher stehenden daran fehlt. Dann pflegt die der Gränze zugekehrte Seite des Krystalls eine treppenförmige Gestalt anzunehmen, deren Stufen den Schenkeln des Winkels parallel und zuweilen so regelmäfsig geordnet sind, dafs die Linien, welche die vorspringenden Punkte verbindet, fast gerade wird. Man mufs zuweilen eine ziemlich starke Vergröfserung anwenden, um den Charakter dieser Linien kennen zu lernen, und sehr oft sind solche Scheinflächen bei Mineralien wie bei Präparaten für Krystallflächen gehalten worden.

Abweichend von der gewöhnlichen Art ist das Wachsthum des Krystalls an verbrochenen Stellen. Die Theile legen sich hier nicht in parallelen Schichten an, die das Volumen vergröfsern ohne die Gestalt zu verändern, sondern der vorletzte Theil wächst weit schneller und die ursprüngliche Gestalt, zwar nicht der Gröfse aber doch der Lage nach, stellt sich so vollständig wieder her, dafs man

diesen Procefs mit der Reproduction bei organischen Körpern verglichen und dem Krystall ein unmittelbares Streben sich zu ergänzen zugeschrieben hat. So unter Anderen Pasteur *Comptes rendus T.* 43, *p.* 797.

Zur Erklärung dieses raschen Wachsthums ist es jedoch nicht nothwendig zu einem neuen Principe zu greifen. Die Ursachen sind einfacher. Die Bruchfläche des Krystalls, und zwar nicht blofs des leicht spaltbaren, besteht in der Regel aus einem Aggregate mehrerer oft mikroskopischer Ebenen. Sogar im muschligen Bruche lassen sich nicht selten bei jeder Muschel die Facetten, aus denen sie zusammengesetzt ist, deutlich unterscheiden, wie ja auch feinkörniger Marmor im Grofsen muschlig bricht. Man kann freilich mit einem feinen Polir- oder Auflösungs-Mittel den am leichtesten zu spaltenden Krystallen, dem Kalkspath und Gyps eine krumme Oberfläche geben, an der sich auch mit dem Mikroskop keine Bruchebene erkennen läfst. Aber je stärker die Vergröfserung, desto seltener werden diese Ausnahmen und man darf nicht zweifeln, dafs auch in diesen Fällen die im Mikroskop erscheinende krumme Linie nur die Folge einer Neben- und Uebereinander-Lagerung zahlreicher kleiner Ebenen ist, welche, wenn die Bruchfläche durch Feilen oder Poliren geglättet ist, den Spaltungsflächen parallel sind, wenn durch Auflösung entstanden, diesen und andern Krystallflächen entspricht, also eine Menge ein- und ausspringender Winkel enthält.

Ein jeder Theil dieser Fläche zieht aus der umgebenden Flüssigkeit den krystallisirenden Stoff an, aber mit sehr ungleicher Intensität. An den einspringenden Winkeln, wo die Theilchen von zwei oder drei Seiten zugleich angezogen und in ihrer Lage bestimmt werden, ist die Kraft gröfser als an einer Ebene. Die Theilchen werden sich daher an diesen einspringenden Winkeln und Ecken mit gröfserer Schnelligkeit ablagern als an anderen Orten und der Krystall wird schnell wachsen, bis alle einem Individuum angehörigen einspringenden Winkel verschwunden sind.

Man kann diesen Procefs auf einer Glasplatte verfolgen,

wo viele mikroskopische Krystalle innerhalb einer gesättigten Lösung liegen. Werden die Krystalle vermittels einer feinen Spitze durchbrochen oder durch etwas Flüssigkeit oder auch durch Anhauchen theilweis aufgelöst, so bedeckt sich das Feld mit einer Menge von Fragmenten, in denen man oft keine Spur eines krystallinischen Gefüges entdecken kann.

In dieser Lösung, welche sich durch Abdampfen der Flüssigkeit bald wieder übersättigt hat, suchen nun die Krystall-Fragmente sich wieder zu ergänzen. Dieses zeigt sich zuerst in der Verwandlung der gekrümmten Gränzlinie in ein Zickzack deutlicher Kanten, die nicht selten so regelmäfsig vertheilt sind, dafs die Gränze bei einer schwachen Vergröfserung wie eine gewöhnliche Kante erscheint. Es ist sehr leicht auf diese Weise bei quadratischen und rhombischen Tafeln die fast geraden Abstumpfungen der Winkel zu erlangen. Wenn man die Krystalle jetzt aus der Lösung entfernt, würde man bei Würfeln unstreitig Granatoëder- und Octaëderflächen, und bei geraden Prismen des orthoklinischen Systems einzelne Flächen eines Octaëders wahrzunehmen glauben.

Wenn es dem sich ergänzenden Krystall nicht an Stoff gebricht, so verschwinden diese Scheinflächen allmählich und nach einiger Zeit hat sich das ganze Feld mit Krystallen bedeckt, deren Form der frühern gleich ist. Nur sind sie selten so symmetrisch ausgebildet. Denn da die Vergröfserung einer jeden Fläche ausschliefslich von ihrer Lage zu dem krystallisirenden Stoff abhängt, ohne Rücksicht auf andere krystallographisch gleiche oder ungleiche Flächen, so sieht man unter den auf diesem Wege ergänzten Krystallen viele langgezogene Rectangel und Rhomboïde, wo sonst Quadrate und Rhomben gewesen waren. Zuweilen haben diese Krystalle tiefe Einschnitte, deren Gränzlinien aber denen der Hauptfigur parallel sind.

Die Leichtigkeit mit welcher treppenförmige Oberflächen sich ausflüllen, widerspricht dem Anscheine nach das häufige Vorkommen tief gefurchter Krystalle unter Umständen, wo

der Stoff nicht wohl gefehlt haben kann um die Furchen auszufüllen. Jene Furchen entstehen aber, wie aus mikroskopischen und anderen optischen Untersuchungen hervorgeht, nicht blofs durch die unvollendete Ausbildung *eines* Krystalls, sondern auch durch die zwillingsartige Verbindung mehrerer Individuen. Aber in den Furchen, in denen zwei Individuen an einander stofsen, ist die Krystallisationskraft nicht nur nicht gröfser als bei einer Ebene, sondern da die beiden Ebenen nicht gleichartig wirken, vielleicht ganz aufgehoben und die krystallisirenden Theile legen sich weniger in die Furchen als die Ebene und die Furchen statt ausgefüllt zu werden, erhalten sich und werden gröfser.

Eine Streifung oder Rauhheit der Oberfläche, die als Regel gilt und nicht blofs Folge einer Pseudomorphose oder einer Verbindung mit isomorphen Krystallen ist, kann man fast mit Sicherheit als das Zeichen von Zwillings-Bildung ansehen.

5. Schwinden und Verwittern der Krystalle.

Wenn die Auflösung oder die Verdampfung eines Krystalls langsam fortschreitet, so behalten Ecken und Kanten selbst unter dem Mikroskope ihre Schärfe bei. Ueberschreitet aber die Geschwindigkeit der Abnahme eine gewisse von der Beschaffenheit der Körper abhängige Gränze, so runden sich die Kanten merklich ab und zuweilen in einem so hohen Grade, dafs die Spur einer geraden Linie gänzlich verloren geht.

In seltenen Fällen werden jedoch die Ecken schärfer, die Flächen concav. Ich habe dieses am schwefelsauren und kohlensauren Kali, am kohlensauren Natron und in mikroskopischen Chlornatrium-Krystallen beobachtet. Am Kalkspath wurden zuweilen die Ecken rund und die Flächen dennoch concav. Jedoch treten diese abnormen Veränderungen nicht bei allen Varietäten der genannten Krystalle auf und können nur von Sprüngen oder anderen Störungen des Gefüges herrühren. Ich habe sie blofs angeführt, weil es auch natürliche Krystalle giebt, deren Gestalt

von derselben Ursache herrührt. Viele Krystalle werden durch theilweise Auflösung rauh, drusig, gestreift; es treten neue Flächen auf und es verschwinden andere, z. B. beim Rohrzucker, wenn er in Wasser gelegt wird. Diese Veränderungen gehören mit den verwandten, welche beim Anwachsen eintreten, in das Gebiet der Nebenflächen.

Das *Verwittern* der Krystalle ist ein Procefs, welcher der Umwandlung durch Allotropie sehr ähnlich ist. Es tritt ein, wenn ein fester Körper einen flüssigen oder gasförmigen Bestandtheil verliert, ein Salz z. B. einen Theil seines Hydrat-Wassers. Nun ist wahrscheinlich eine jede Hydrat-Stufe an eine gewisse Temperatur gebunden, in niedrigeren Temperaturen bindet das Salz eine gröfsere Menge Wassers, in höheren eine kleinere oder wird ganz wasserfrei. Aber diese Gränze ist nicht so scharf, dafs sie nicht überschritten werden könnte, und zwar erhält sich nicht nur die wasserärmere in niederer Temperatur, sondern auch die wasserreichere in einer höhern als die normale ist.

Bei dem *Kochsalz-Hydrate* soll die Gränze etwa — 10° C. seyn und in höheren Temperaturen das wasserfreie Salz entstehen. Aber aus einem Tropfen einer Kochsalzlösung sieht man das Hydrat noch bei + 15° und darüber anschiefsen, und es erhält sich auch in dieser Temperatur, wenn es in niedrigerer gebildet war. Aber der Zustand, in welchem es sich in der höheren Temperatur befindet, ist ein labiler, ganz wie der des rhomboëdrischen salpetersauren Kalis. Durch verschiedene Ursachen, von denen die gewöhnlichste in der innigen Berührung mit einem fremden Körper besteht, die entscheidenste dagegen auch hier in der Berührung des Hydrats durch einen Krystall des wasserfreien Salzes, wird die Zersetzung an der berührten Stelle eingeleitet. Das Hydrat zerfällt hier in Wasser und wasserfreies Chlornatrium und sie pflanzt sich von Theilchen zu Theilchen fort bis der ganze Krystall zerfallen ist. Ich habe diese in mehreren Beziehungen interessanten Erscheinungen (Pogg. Ann. 1836 Bd. 37, S. 638) beschrieben.

Leichter als beim Chlornatrium, dessen Hydrat zuweilen

zu schnell zerstört wird, läfst sich dieser Vorgang bei dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron und dem Borax beobachten. Diese Salze zerfallen unter dem Mikroskope ebenfalls in Wasser und ein wasserärmeres Salz. Von einem oder mehreren Punkten ausgehend, schreitet die Verwitterung vor, aber so, dafs sie sich anfangs am Rande des Krystalls hinzieht und erst von da aus langsam nach dem Innern fortschreitet, bis der ganze Krystall zersetzt ist.

Im Grofsen ist dieser Procefs weniger deutlich zu beobachten, er folgt aber auch hier demselben Gesetze. Faraday (Pogg. Ann. 1834, Bd. 33, S. 186) hat mehrere leicht verwitternde Salze, kohlensaures, phosphorsaures, schwefelsaures Natron, Jahre lang leicht mit Papier bedeckt, ohne Veränderung aufbewahrt. Aber sobald sie geritzt wurden begann die Efflorescenz und schritt vor, bis sie alle Theile, die ihr Wasser verlieren konnten, d. h. die oberflächlichen Schichten, ergriffen hatte.

Bei mikroskopischen Tafeln dringt die Veränderung durch den ganzen Krystall. Dieser wird dadurch zuweilen in eine körnige Masse verwandelt, deren Gestalt, obgleich rauh, mit der des Hydrats übereinkommt. Zuweilen besteht der neue Körper aus parallelen Fasern, deren Richtung immer einer Hauptkante des früheren Krystalls parallel ist. Nicht selten habe ich einen Krystall gesehen, der nach einer Seite hin fortwuchs, während er an der entgegengesetzten zerstört wurde.

5. Die Zwillings-Formen.

Das Mikroskop erlaubt die Bildung der Zwillinge unter Umständen zu beobachten, in denen sie sich dem blofsen Auge entziehen würde. Ein Stab, der sich in der Flüssigkeit vergröfsert, sendet von Zeit zu Zeit Aeste aus, diese wiederum andere Aeste und so fort. Die Winkel, welche Stamm und Aeste mit einander machen, können in der Regel sehr gut gemessen werden, auch wenn der Querschnitt und die Endflächen nicht mefsbar sind. Die Be-

ständigkeit der Winkel und die Polarisation des Lichts lassen in der Regel keinen Zweifel, dafs es verschiedene aber nach festen Gesetzen verbundene Individuen sind.

Das Fortwachsen findet jedoch niemals ausschliefslich in der neuen Richtung statt; es bleibt, während ein Theil sich abweichend lagert, ein anderer Theil der alten Richtung treu, so dafs der fortwachsende Krystall sich beim Eintreten der Zwillings-Bildung stets in zwei Arme spaltet, von denen der eine als dessen Fortsetzung angesehen werden kann. Dafs sich an einen Krystall gleichzeitig zwei Arme in Zwillings-Lagen abzweigten, habe ich noch nicht beobachtet. Wenn ein Krystall sich nach zwei Seiten hin in Zwillingsbildungen ausbreitete, wenn z. B. bei einem rhombischen Prisma sich an beide Seitenflächen Zwillingskrystalle anlegten, so geschah dieses immer an zwei einander nicht genau gegenüberstehende Seiten. Die beiden Zwillings-Lagen sind ganz unabhängig von einander.

Die Zwillinge sind jedoch nicht immer eine spätere Bildung. Man findet sie sehr oft in eben entstandenen, im Mikroskope kaum wahrnehmbaren Krystallen und zwar, wenn die Individuen eine gleiche Lage zum Object-Tische haben, von so übereinstimmender Gestalt und Gröfse, dafs der Krystall schon im Momente der Entstehung ein Zwilling oder Vielling gewesen seyn mufs.

Eines der schönsten Beispiele dieser Bildung findet sich an den Schneeflocken, die immer aus drei oder sechs einander fast gleichen, gesetzmäfsig verbundenen Individuen bestehen, an die sich während des Fallens andere nach ähnlichen Gesetzen gelagert haben. Unter den Präparaten kommen Kreuze von fast gleichen Armen vor, bei Gyps und Magnesia, die aus ihren Auflösungen durch Abdampfen krystallisiren, bei sublimirtem Selen, Schwefel, Salmiak und bei einer Menge von Salzen, z. B. salzsaurem Baryt, neutralem und saurem schwefelsauren Kali, die durch Weingeist oder Säuren aus ihren Lösungen präcipitirt werden. Sehr regelmäfsige mehrarmige Sterne entstehen aus Salmiak, Kohlen-Jodid u. a. m.

So weit meine Beobachtungen reichen, entstehen die beiden Zwillings-Individuen, die Fortsetzung des früher gebildeten und der neue Krystall immer gleichzeitig.

Nach einigen Angaben sollen auch zwei in einer Flüssigkeit schwebende Krystalle sich nach Zwillings-Gesetzen an einander legen. Ich habe schon oben angeführt, dafs es mir bei aller Aufmerksamkeit nicht gelungen ist, eine solche von der Krystallisations-Kraft abhängige Lagerung bei einem Krystall von wahrnehmbarer Gröfse zu beobachten. Diese Lagerung gehört nur dem *werdenden* Krystalle an, bei zwei schon gewordenen Krystallen hängt die Verbindung nur von dem Gesetze der Schwere und der Adhäsion ab.

Was die merkwürdigen, bei verschiedenen Mineralien vorkommenden Gebilde aus mehreren symmetrisch verbundenen Individuen betrifft, so sind sie unstreitig schon als Zwillinge oder Viellinge entstanden und haben sich unter günstigen Umständen zu einem symmetrischen Ganzen ausgebildet, das sich von einfachen wohlgebildeten Krystallen oft nur mit Hülfe des Polarisations-Apparates unterscheiden läfst. Man ist dadurch verleitet worden mehrere Varietäten Feldspath und Harmotom, vielleicht auch Uranit und Apophyllit einer krystallographisch höheren Klasse zuzuweisen als ihnen gebührt. Sehr wahrscheinlich sind auch die hexagonal-anschiefsenden Krystalle von *schwefelsaurem* und *chromsaurem Kali* nur die Endglieder einer Reihe von Varietäten, welche durch Ueberlagerung mehrerer Individuen ihren optisch zweiaxigen Charakter um so vollständiger verlieren, je symmetrischer die Lagerung ist. Ganz so wie es auch beim Glimmer, dem Chlornatrium-Zucker und in Beziehung auf die Rotation der Polarisations-Axe, beim Amethyst der Fall ist.

Durch eine ähnliche Gruppirung verlieren viele hemiëdrische Krystalle ihre charakteristischen Eigenschaften. Diamant erscheint mit voller Flächenzahl, Amethyst ohne die dem Quarz eigenen hemiëdrischen Flächen u. a. m.

6. Krystall-Complexe.

Wenn ein zur Zwillings-Bildung geneigter Krystall fortwächst, so wiederholt sich die Theilung gewöhnlich in kurzen Zwischenräumen, und nach Beendigung der Krystallisation ist eine sehr grofse Anzahl von Individuen, oft mehrere Hundert auf einer Längen-Linie, durch Zwillings-Gesetze mittel- oder unmittelbar mit einander verbunden. Wir wollen diese Gruppe einen *Krystall-Complex* nennen.

Die Krystalle eines solchen Complexes, in ihrem Wachsthume durch die Neben-Krystalle verhindert, bilden sich niemals symmetrisch aus und sind, auch wenn ihr Volumen einige Cubik-Linien beträgt, schwer zu bestimmen. Bei geschmolzenen Körpern, wo sich solche Complexe von dem zuerst erstarrten Punkte ausgehend weit in die Masse hinein verbreiten, erlangt man oft grofse mefsbare Krystalle, wenn man, während die Krystallisation noch fortdauert, die geschmolzene Masse abgiefst, z. B. bei Wismuth, Schwefel.

Man sieht bei solchen Complexen zuweilen lange, in der Regel stark gekrümmte Stäbe, die Enden meistens ausgebildet; aber eine der Seitenkanten oder auch beide sind rauh. Man könnte sie für Prismen halten, wenn nicht eine genaue Untersuchung zeigte, dafs sie aus einer grofsen Anzahl zwillingsartig an einander gereihter Individuen bestehen. Zuweilen sind zwei und mehr solcher Reihen parallel ihrer Längen-Richtung mit einander verbunden. Die Seitenkanten dieser Stäbe haben unter dem Mikroskope ein- und ausspringende Winkel. Stäbe dieser Art kommen in allen krystallographischen Classen vor und sind in einigen Fällen für einfache Krystalle gehalten worden.

Noch häufiger als diese Formen sind Aggregate wirklicher Stäbe mit geradlinigter Begränzung, wobei zwar oft kein einziger Winkel innerhalb eines Krystalls mefsbar ist, aber die Winkel zwischen verschiedenen Individuen sich mit dem mikroskopischen Goniometer sehr leicht bestimmen lassen. Hierbei treten zwei allerdings durch jede Mittel-

stufe verbundene Formen auf, die parallel und die concentrisch faserige.

Die *parallele* ist bei Weitem die häufigere Form. Es giebt, die tesseralen Krystalle ausgenommen, wenige, die man nicht in dieser Form aus ihren Lösungen erlangen könnte. Sie besteht darin, dafs sich an einen Krystall ein zweiter, an diesen ein dritter nach demselben Zwillingsgesetz anlegt, aber so, dafs er dem ersten parallel liegt; der vierte entspricht wieder dem zweiten u. s. f., so dafs für sämmtliche Krystalle des Complexes nur zwei verschiedene Stellungen stattfinden. Unter dem Polarisations-Mikroskop verschwindet gewöhnlich bei einer gewissen Lage des Object-Tisches zu den. Polarisations-Axen die eine Abtheilung, in einer andern Lage die zweite Abtheilung der Krystalle des Complexes.

Das Feld erlangt dadurch ein völlig *dendritisches* Ansehen. Es wird mit langen, parallelen Stäben und sich verzweigenden Seiten-Armen bedeckt, die sich an ihren Enden, wo es nicht an Raum fehlt, zu grofsen Krystallen ausbreiten.

In einigen Fällen, wozu auch diejenigen gehören, wo der Krystall gleich anfangs aus mehreren Individuen bestand, ist die Anzahl der Stellungen gröfser als zwei, indem z. B. an einem rhombischen Prisma die Dendriten von beiden Prismaflächen oder von vier Octaëderflächen ausgehen. Aber das Charakteristische dieser Form, die Rückkehr der mittelbaren Zwillinge in die ursprüngliche Lage, wird dadurch nicht aufgehoben.

In dem tesseralen Systeme, wo langgezogene Stäbe nur als Anomalie vorkommen, sollte es eigentlich keine Dendriten geben. Dennoch kann man sie fast bei jedem Krystall hervorbringen, unter andern sehr deutlich bei dem Silber, dem Salmiak, dem chlorsauren Natron. Aber die Arme, aus denen diese Dendriten bestehen, sind nicht einfache Krystalle, sondern wie die oben beschriebenen Stäbe, wiederum Aggregate sehr vieler zwillingsartig verbundener Individuen

Das andere Extrem der Faser-Bildung, das *concentrisch strahlige*, besteht darin, dafs das dritte Individuum sich dem zweiten, zwar nach ähnlichen Gesetzen anlegt, wie dieses dem ersten, aber ohne dem ersten parallel zu werden. Wenn wir daher annehmen, dafs die Längenaxe sämmtlicher Krystalle in *eine* Ebene falle und der Winkel zwischen zwei benachbarten $= \alpha$ sey, so würde der Winkel zwischen den Axen des dritten und ersten Krystalls $= 2\alpha$ seyn u. s. w. Es wird also ein Krystall nur in ganz speciellen Fällen einem andern parallel werden, in der Regel werden sie sich nach allen Richtungen hin vertheilen und dieses in noch höherem Grade der Fall seyn, wenn die Axen nicht in eine Ebene fallen.

Die concentrische Bildung ist natürlich nur scheinbar. In einer übersättigten oder überschmolzenen Flüssigkeit beginnt, durch irgend einen Zufall erzeugt, die Krystallisation, und breitet sich durch zwillingsartiges Anlegen der Individuen immer weiter aus. Allmählich füllen sich die Zwischenräume, so dafs das ganze Feld mit Stäben bedeckt wird, deren Zusammenhang nicht mehr kenntlich ist. Wenn die Stellen, wo die Krystalle sich abzweigen, einander nahe sind, so erscheint der ganze Complex von Stäben beinahe concentrisch, obgleich man die Verschiedenheit der Convergenz-Punkte noch deutlich nachweisen kann.

Ich habe diese Form zwar seltner als die parallel faserige, aber ebenfalls bei mehreren Krystallen beobachtet, z. B. dem borsauren Ammoniak, dem weinsauren Natron, dem salpetersauren Strychnin und besonders schön bei dem hippursauren Strontian.

In der Regel geht eine Krystallisation, ehe sie sich von *einem* Punkte aus über den ganzen Tropfen verbreiten kann, auch von andern Orten aus und das Feld erscheint dann wie ein Aggregat mehrerer, von einander gesonderter, fast concentrischer Krystall-Complexe, welche durch Erstarrung der eingeschlossenen Mutterlauge mit einander verwachsen. Wenn die Complexe, die unter dem Mikroskop nur, wenn sie flach sind, und blofs nach ihrer Projection, auf die

Fläche des Object-Tisches beobachtet werden können, nach allen Dimensionen ausgedehnt werden, so entstehen Körper von concentrisch strahligem Gefüge und kugligen Formen, einzeln und mehrfach gruppirt. Hierher gehören auch die trauben- und nierenförmigen Aggregate mit fasrigem Gefüge, die bei vielen Mineralien häufig vorkommen.

Man hat nicht selten Gelegenheit, die Entstehung fasriger Afterformen unter dem Mikroskope zu beobachten, wenn prismatische oder tafelförmige Krystalle verwittern oder in allotropische Formen übergehen. Hierbei werden zwar die Umrisse der Krystalle durch die starke Erschütterung, welche die Umwandlung zu begleiten pflegt, gewöhnlich ganz unregelmäfsig. Allein nicht selten behalten die Krystalle auch unter dem Mikroskop ihre Schärfe bei und man erkennt die Verwandlung nur an einem trüben Hauch, der die Krystalle im Momente des Processes überzieht und an der Polarisation des Lichts. Besteht das Product desselben in einem Aggregat von körnigen Krystallen, so erscheint das Feld unter dem gekreuzten Nicol nicht dunkel, wie bei Glas, sondern in jeder Lage durchscheinend, weil wenn man das Object dreht, immer andere kleine, ihrer Gestalt nach in der Regel unkenntliche, Krystalle das Licht polarisiren. Parallele *Fasern* behalten jedoch eine von ihrer Richtung abhängige Polarisation trotz ihrer Umwandlung bei.

7. Störungen der Textur.

Einen vollkommen normalen Krystall, für den in jedem Punkte in parallelen Richtungen die Cohäsions-Kräfte gleich sind, giebt es natürlich nicht; es wirken auf jeden Krystall, sowohl während seiner Bildung als nach seiner Vollendung fremde Kräfte ein, welche das Resultat der Krystallisationskraft modificiren.

Zu diesen gehört vor allen die *Schwere*. Die von den Wänden des Gefäfses oder der Oberfläche einer Flüssigkeit in das Innere hinein wachsenden Krystalle werden, wie jeder andere Körper von gleicher Länge und Gestalt, oft deutlich gekrümmt. Aber während diese Krümmung bei

nicht krystallisirten Körpern aufhört, wenn sie in eine andere Lage gebracht werden, wird die Krümmung des während sie stattfindet fortwachsenden Krystalls zum Theil bleibend und dieser behält dadurch in jeder Lage, in der er sich befinden mag, eine Störung seines Gefüges bei, die sich sowohl auf die Oberfläche als auf die Spaltungs-Richtungen erstreckt.

Wie die Schwere wirkt die *Flächen-Anziehung* auf die Gestalt des Krystalls, wenn sich dieser an die freie Oberfläche der Flüssigkeit oder des Gefäfses anlegt. Eine kleine Tafel, ein Stab, krümmen sich nach der Gestalt der Oberfläche, die sie berühren. Es legen sich in gewissen Fällen Krystalle am Glimmer unter Umständen an, die keinen Zweifel darüber lassen, dafs hier eine stetige Berührung stattfindet. Aber der Glimmer ist uneben, also mufs auch die Krystallplatte sich krümmen ohne ihre Stetigkeit zu verlieren.

Auch die Bewegung der Flüssigkeit, in der die Krystalle fortwachsen, mufs, wenn sie dauernd ist, eine Krümmung der Krystalle hervorbringen.

Alle diese Ursachen wirken stärker auf Blätter und Stäbe als auf Körner, und stärker auf die Krystalle, so lange sie klein sind, als nachdem sie sich nach allen Dimensionen im gleichen Verhältnisse vergröfsert haben. Sie bringen ferner in den Richtungen der kleineren Cohäsion eine stärkere Wirkung hervor und hängen überdiefs von der Lage der Krystall-Dimensionen zur Verticale ab. Die Krümmung kann daher unter verschiedenen Umständen von sehr ungleicher Gröfse seyn. Sie ist am kleinsten, also die Ebenheit der Flächen am gröfsten, bei Krystallen, die in dem Innern einer Flüssigkeit entstehen, besonders wenn diese fast dasselbe specifische Gewicht wie die Krystalle und eine geringe Beweglichkeit besitzt.

Die unter gewöhnlichen Umständen gebildeten Krystalle sind daher niemals ganz eben und fast kein Krystall besteht aus einem so festen Stoffe, dafs der Unterschied der Winkelmessungen nicht einige Minuten erreichte. Denn wenn zwei

convexe Flächen zusammenstofsen, so ist der mit dem Goniometer gemessene Winkel um so kleiner, je entfernter die berührte Stelle von der Kante liegt. Bei den weicheren Präparaten weichen die Beobachtungen von einander oder der Berechnung fast niemals weniger als 10 bis 15 Minuten, oft wohl 30 Minuten ab und es giebt Beispiele, wo die Krümmung der Spaltungsrichtungen mehrere Grade beträgt.

Bei den Zwillingen treten zu den schon bei einfachen Krystallen eintretenden Störungen noch andere hinzu, und die Individuen, deren Ausbildung schon durch den Neben-Krystall gestört wird, werden dadurch zuweilen ganz unkenntlich. Wenn nämlich die Temperatur bei der Entstehung der Krystalle höher oder niedrigerer war als zur Zeit der Beobachtung, so müssen die Zwillings-Krystalle wie zwei kreuzweis-zusammengekittete Gypsblättchen sich krümmen und wenn die Elasticitäts-Gränze dadurch überschritten wird, auch zerbrechen und beides, Krümmen wie Zerbrechen, scheint nicht nur bei der Erkältung geschmolzener Massen stattzufinden, sondern zuweilen auch bei der Abkühlung von Krystallen, die sich in hoher Temperatur abgesetzt haben. Nur die Krystalle des tesseralen Systems sind von dieser Störung frei.

Viele Krystall-Complexe, deren Entstehung man deutlich beobachten kann, werden durch diese Ursachen verbogen, geknickt und ganz zerstört. Das Silber, welches durch Reduction seines salpetersauren Oxydes entsteht, erscheint unter dem Mikroskop anfangs in sehr feinen aber vollkommen regelmäfsigen Dendriten, vermuthlich lauter zwillingsartig verbundenen Octaëdern. Aber nach kurzer Zeit wird diese Bildung durch die in der Flüssigkeit nie fehlenden Bewegungen gestört und das Ganze bald in eine dem Anscheine nach amorphe Masse verwandelt. Auch beim Golde kann man diese Dendriten beobachten, aber sie werden noch weit schneller zerstört als beim Silber. Auch bei anderen Metallen, dem Zinn, Blei krümmen sich die Dendriten; aber weil die Individuen gröfser sind, wird das krystallinische Gefüge nicht so leicht verwischt.

Indessen würde, auch abgesehen von der Schwere, der Adhäsion und der Bewegung, das Gefüge eines Krystalls niemals vollkommen gleichförmig seyn, weil kein Krystall gleichförmig fortwachsen kann. Wenn er aus einer Flüssigkeit entsteht, so wird diese in der Nähe eines Krystalls bald erschöpft, das Wachsen wird unterbrochen, er wird sogar zum Theil wieder aufgelöst und es mufs erst durch Diffusion oder Strömung neuer Stoff in die Nähe des Krystalls geführt und die durch Ausscheidung der Salztheile eingetretene Erhöhung der Temperatur wieder beseitigt werden, ehe er von Neuem wachsen kann. Solche Wechsel kann man an einem mikroskopischen Krystall binnen wenigen Minuten mehrere beobachten.

Aber in der Lösung schwimmen immer fremde Theile, die sich nach und nach an den Krystall anlegen und natürlich da, wo das Wachsen unterbrochen ist, in gröfserer Menge. Die Lösung selbst wird nicht allen Theilen der Oberfläche eines mikroskopischen Krystalls mit gleicher Schnelligkeit zugeführt. An einigen Stellen, auf deren Lage vermuthlich jene Unterbrechungen der Krystallisation einen Einflufs üben, setzen sich die Theile in grofser Menge an und die Mutterlauge bleibt in kleinen Höhlungen im Innern des Krystalls eingeschlossen zurück. Diese Höhlungen können in allen Krystallen, deren Wachsthum aus Auflösungen man unter dem Mikroskope verfolgt, deutlich gesehen werden. Sie sind nicht selten parallel der nächsten Seitenlinie der Krystall-Tafel verlängert und neben einander gereiht. Nach der Mitte hin sind die Höhlungen gröfser und unregelmäfsiger gestaltet.

Die Veränderungen, welche diese eingeschlossene Flüssigkeit in den Krystallen hervorbringen kann, sind sehr beträchtlich. Im Momente des Einschlusses, füllt sie die Höhlungen eben aus und ist gesättigt. Wenn die Temperatur steigt, so dehnt sie sich aus und bahnt sich neue Canäle, sie erweitert auch ihre Behälter, wenn sie in höherer Temperatur eine gröfsere Lösungskraft besitzt. Beim Sinken der Temperatur zieht sie sich zusammen und setzt einen Theil

des gelösten Stoffes wieder ab. Aber die Veränderungen, welche eintreten, wenn die gestiegene Temperatur wieder fällt, stellen nicht nothwendig den frühern Zustand wieder her, und so bleibt der Krystall, so abgeschlossen seine Bildung sonst zu seyn scheint, dennoch beständig inneren Veränderungen unterworfen.

Zu diesen gehört auch, dafs bei vielen mikroskopischen Krystall-Tafeln die Wandtheile freier von Höhlungen, durchsichtiger sind wie die inneren. Dieselbe Beobachtung hat auch Senarmont an gröfseren Krystallen gemacht (*Ann. de Chem. et Phys.* 1834, *T.* 43, *p.* 332). Diese helle Rinde ist also ein junges Product. Das jetzt lockere Innere war früher ebenfalls eine harte durchsichtige Oberflächen-Schicht gewesen und hatte diese Eigenschaft später durch den Einflufs der neugebildeten Oberfläche wieder verloren. Die Mutterlauge würde also das Streben haben nach Innen fortzuschreiten und dort das Salz wieder aufzulösen, das sie in der Nähe des Randes abgesetzt hatte. Man kann zur Erklärung dieser seltsamen Wanderung an zwei Ursachen denken; erstlich an jenen Einflufs des Druckes und der Cohäsion auf den Schmelz- und Sättigungspunkt der auch von Tyndall zur Erklärung mehrerer Erscheinungen am Eise benutzt ist [1]); oder an die latente Wärme, welche bei der Bildung einer neuen Schicht frei wird und auch die benachbarte Schicht der Mutterlauge in den Höhlungen etwas erwärmt und sie fähig macht etwas mehr Salz aufzulösen. Ich vermag jedoch jetzt noch nicht näher darauf einzugehen, und will nur noch die Bemerkung hinzufügen, dafs diese Eigenthümlichkeit der oberflächlichen Schichten bei den mikroskopischen Chlor-Natrium-Krystallen in weit geringerem Grade stattfindet als bei salpetersaurem Natron und Kali und mehreren anderen Salzen, die ich untersuchte. Be-

1) Man schreibt auch in England die erste Beobachtung über das Zusammenfrieren zweier auf einander gelegter Eisstücke von 0° Faraday i. J. 1850 zu. Sie gehört aber einem trefflichen ältern englischen Beobachter Wedgewood, der diese und verwandte Erscheinungen schon *Phil. Transact.* 1783 beschrieben hat.

kanntlich nimmt die Auflöslichkeit des Chlor-Natriums im Wasser von 0° bis 100° nur etwa $\frac{1}{9}$ zu.

Bei der Erstarrung geschmolzener Körper fällt zwar der Einfluſs einer Mutterlauge weg, der Einfluſs der latenten Wärme auf die Temperatur und die Schnelligkeit der Abkühlung ist aber dafür bedeutender. Es treten auch hier Verzögerungen und Unterbrechungen ein und da die erstarrte Masse, auch wenn diese nur mikroskopisch ist, aus einer groſsen Anzahl von zwillings-artig verbundenen Einzel-Krystallen bestehen kann, so bleiben viele Zwischenräume übrig, deren Lage und Ausdehnung von jenen Unterbrechungen abhängig ist.

Aehnliche Unterbrechungen zeigen sich auch bei den unter dem Mikroskop fortwachsenden faserigen Complexen. Die gesammte aus vielen Individuen bestehende Krystallmasse wird bald nach ihrer Entstehung von einer krummen, oft einem Kreisbogen ähnlichen Linie begränzt und, obgleich man die einzelnen Enden der Stäbe noch erkennen kann, und jeder Stab sich unabhängig von den übrigen ausdehnt, könnte man sie für einen als Ganzes fortwachsenden oder schwindenden Körper halten. Nach einiger Zeit wird das Fortschreiten langsamer, zuweilen wird ein Theil wieder gelöst, aber bald hat sich die erschöpfte Flüssigkeit erholt und das Wachsen beginnt von Neuem, um dann bald wieder unterbrochen zu werden. Dieser Wechsel ist weit häufiger und deutlicher als bei einzelnen Krystallen, deren Gröſse der Flüssigkeit gegenüber weit kleiner ist als bei jenem fasrigen Complexe. Eine jede Unterbrechung läſst hier sichtbare Spuren zurück und würde, wenn man Mittel besäſse, die Gröſse des Zusammenhangs der Theile einer solchen Bildung zu prüfen, auch dadurch kenntlich werden.

Auf Bildungen im Raume angewendet, muſs jede Unterbrechung dieser Art eine Fläche bilden, wo die Theile leichter von einander zu trennen sind, als an andern Stellen, und diese werden zu Absonderungs-Flächen, die oft so nah *auf ein*ander folgen, daſs man sie, wenn sie eben sind,

für Spaltungsflächen halten könnte. Jene concentrisch strahligen Bildungen, deren gewöhnlich mehrere in der Gestalt grofser Kugel-Abschnitte vereinigt sind, haben daher in der Regel neben ihrem faserigen Gefüge auch noch eine sehr leicht und häufig eintretende Absonderung parallel ihrer Oberfläche, als wenn sich die Masse um einen Kern schichtenweise gelagert hätte. Zuweilen wird im Innern dieser Körper noch der feste fremdartige Kern gefunden, von dem die Krystallisation übersättigter oder überschmolzener Flüssigkeit häufig ausgeht.

8. Verbindungen isomorpher Krystalle.

Es ist selten, dafs eine Flüssigkeit krystallisirt, ohne sich dabei an einen festen Körper zu legen, und es ist in der Regel die Berührung mit einem unbenetzten festen Körper, welche die Uebersättigung aufhebt. Die Anwesenheit eines festen Körpers übt daher auf die Krystallisation einen beträchtlichen Einflufs aus.

Wenn dieser feste Körper ein Krystall gleicher Art ist, so ist dieser Einflufs entscheidend. Jede Uebersättigung oder Ueberschmelzung wird an der Berührungs-Stelle beseitigt und die krystallisirenden Theile lagern sich den früher gebildeten parallel. Aber wie, wenn der feste Körper nicht identisch, wenn er blofs isomorph oder ganz heterogen ist?

Was die *isomorphen* betrifft, so habe ich mich vergeblich bemüht, bei ihnen einen Einflufs auf die Ueberschmelzung aufzufinden. Kalkspath und salpetersaures Natron haben fast gleiche Gestalt; ich konnte aber niemals bemerken, dafs die Anwesenheit eines Kalkspaths die Uebersättigung von salpetersaurem Natron leichter verhinderte, als irgend ein anderer Krystall. Ebenso wenig wirkten andere Salze, die ich untersuchte, wenn nicht etwa eine chemische Wirkung oder eine Auflösung eintrat. Jedenfalls steht in dieser Beziehung die Wirkung eines isomorphen Krystalls derjenigen eines gleichartigen weit nach.

Dafs *jedoch die* Anwesenheit eines isomorphen Krystalls

nicht gleichgültig ist, geht aus der Regelmäfsigkeit hervor, mit der die aus einer Lösung ausscheidenden Theile sich an einem isomorphen Krystall anlegen. Pogg. Ann. 1836 (Bd. 37, S. 519) habe ich Beobachtungen über die Lage mitgetheilt, in der sich mikroskopische Krystalle von salpetersaurem Natron an eine frische Kalkspath-Bruchfläche abgesetzt hatten. Mit Hülfe eines mikroskopischen Goniometers, das ich (Pogg. Ann. Bd. 37, S. 63) zuerst beschrieben habe und welches später auch von Andern viel benutzt ist, konnte ich die Winkel zwischen den Kanten der Rhomboëder am Natron und Kalkspath leicht bestimmen. Unter einigen hundert mikroskopischen Krystallen des salpetersauren Natrons waren nur sehr wenige, die nicht mit einer Fläche ihres Haupt-Rhomboëders auf dem Kalkspathe auflagen. Dieses würde zwar auch bei einer Glasplatte stattgefunden haben; aber während im Glase die Richtung des Rhombus keine Regelmäfsigkeit zeigte, lag bei der überwiegenden Mehrheit der Krystalle des salpetersauren Natrons eine Kante parallel einer Kante der Kalkspath-Fläche, und da bei dem Unterschiede der Winkel ein Parallelismus beider Kanten unmöglich ist, lag die zweite Kante in der Regel so, dafs sie mit der entsprechenden Kante des Kalkspaths etwa 1° machte. Seltener lagen die Krystalle wie Zwillinge auf einander, so dafs die eine Kante parallel lag, die andere etwa 160° mit der entsprechenden Kalkspathkante machte. Dafs die Diagonalen der Rhomben beider Krystalle sich einander genau parallel gestellt hätten, habe ich niemals beobachtet.

Einen gröfseren Einflufs als bei diesen in ihrer Löslichkeit und andern Eigenschaften sehr abweichenden Salzen übt die Isomorphie auf die Krystallisation von Salzen, die einander näher stehen. Wird ein Krystall in die gesättigte Lösung eines isomorphen Körpers gebracht, so setzt sich dieser in fast paralleler Lage auf ihm ab. Sind beide Körper zu gleicher Zeit in der Lösung enthalten, so schliefst jeder Krystall, auch wenn er vorherrschend aus dem einen *Körper* bestehen sollte, immer auch eine gewisse Menge

des andern ein, von dem er sich auch durch wiederholtes Umkrystallisiren nur unvollständig trennen läfst.

Unter den Krystall-Arten, die dem Kalkspath, dem Arragonit, dem Schwerspathe isomorph sind, unter den Varietäten des Augits, der Hornblende, des Orthoklases, des Granats u. a. m. finden sich nur wenige Krystalle, in denen sich durch die Analyse nicht isomorphe Salze nachweisen liefsen.

Man hält diese Verbindungen für *molecular*, d. h. die isomorphen Bestandtheile, etwa Kalk und Magnesia vertreten einander in ihren kohlensauren Verbindungen so, dafs sich in jedem Theilchen des Krystalles in gleicher Weise, wie in jedem Theilchen einer gleichförmig gewordenen Salzlösung *beide* Bestandtheile vorfinden.

Allein dieser Ansicht steht, ganz abgesehen von dem Bedenken, welches aus der Lehre von den festen Proportionen hervorgeht, die Thatsache entgegen, dafs die Verbindungen von isomorphen Körpern niemals homogen sind, sondern immer den Charakter eines Gemenges tragen, dessen Bestandtheile nicht unmefsbare Theilchen, sondern Körper von merklichem Umfange sind. Weit entfernt in der Art der Mischung einer Auflösung oder auch nur einem Glase ähnlich zu seyn, welches übrigens auch nur ein Aggregat sehr feiner Theile ist, verhalten sich, wie wir gleich sehen werden, die aus isomorphen Körpern zusammengesetzten Krystalle ganz wie diejenigen, deren Bestandtheile nicht isomorph sind.

Dieses ist sogar der Fall bei den Krystallen des tesseralen Systems, die sich, was die Form betrifft, vollkommen ersetzen können. Der *Ammoniak-Alaun* unterscheidet sich vom *Kali-Alaun* nur durch die Vertretung *eines* Mischungs-Gewichtes unter 71. Dennoch reicht schon eine kleine Beimengung von Ammoniak-Alaun zum Kali-Alaun hin, um optische Eigenschaften hervorzubringen, welche dem reinen Ammoniak-Alaun fehlen, nämlich die von Biot untersuchte *lamelläre* Polarisation (*Mém. de l'Instit.* 1822, T. 18).

Diese *Polarisation* beruht, wie die der Säulen aus Glas-

Platten, auf dem Wechsel der Brechung, welche der Lichtstrahl auf seinem Wege erfährt. Er findet nämlich Schichten von verschiedener Brechung vor und wird bei jedem Uebergange von einer Schicht in die andere, wenn diese unter schiefen Winkeln stattfindet, theilweise polarisirt, und dieses um so vollständiger, je zahlreicher die Schichten und je gröfser der Unterschied in ihrem Brechungs-Vermögen ist. Bei jenen Säulen ist es der Unterschied von Glas und Luft; bei dem Alaun wird keine Spalte wahrgenommen, die leer oder mit Luft gefüllt seyn könnte. Dagegen bemerkt man oft eine auf Schichtung deutende Streifung und diese Schichtung kann nur in dem Wechsel von Kali-Alaun und Ammoniak-Alaun bestehen. Sie findet sich allen Krystall-Flächen, bis zu einer gewissen Entfernung von der Oberfläche, parallel, eben so gut einer Würfel- oder Rhombendodecaëder-Fläche, wenn diese vorhanden sind, als den Octaëder-Flächen. Die beiden isomorphen Körper haben sich also offenbar nicht als Ganzes abgelagert, sondern schichtenweise, erst der eine und wenn dieser in der dem Krystall anliegenden Lösung erschöpft war, der andere Körper. Die Dicke der Schichten ist zuweilen dem blofsen Auge kenntlich, aber auch da, wo sie sich dem Mikroskope entziehen sollte, braucht sie noch lange nicht molecular zu seyn.

Lamelläre Polarisation findet sich auch am Steinsalz, Flufsspath und vielen anderen Krystallen des tesseralen Systems, aber die Beobachtungen lassen es unentschieden, was davon den eingelagerten Schichten isomorpher Körper und was Höhlungen oder Sprüngen oder auch einer ungleichförmigen Spannung im Innern angehört. Bei Krystallen anderer Systeme wird diese Art von Polarisation durch die von der Krystallform selbst abhängige gewöhnlich verdeckt.

Was bei regelmäfsiger Lagerung der Bestandtheile die lamelläre Polarisation hervorbringt, das führt zur Zerstreuung der durchgehenden Strahlen, wenn die Einlagerung unregelmäfsig ist. Es ist eine für Mineralien nur sehr wenige Ausnahme erleidende Regel, dafs die krystallisirten Mischungen

omorpher Körper trübe oder ganz undurchsichtig werden, uch wenn ihre Bestandtheile für sich ganz durchsichtig ind. Die kohlensauren Metalloxyde von den Formen les Kalkspaths oder des Aragonits sind in reinem Zustande ganz durchsichtig. Aber von den in der Natur vorkommenden Verbindungen dieser Art sind es nur die reinsten Varietäten; alle anderen sind mehr oder weniger undurchsichtig. Ganz übereinstimmende Resultate erlangt man bei den natürlichen schwefelsauren und phosphor- oder arseniksauren Salzen und bei den Silicaten in der Form der Augite und der Feldspathe. Unter den letztern sind die einzigen wasserhellen Varietäten der Natron-freie Adular und der Kali-freie Albit, beide von der Formel $\dot{R}\dddot{Al}\ddot{Si}^6$. Aber überall wo Natron und Kali zugleich vorkommen oder gar Kalk noch hinzutritt, wird der Krystall, so regelmäfsig er auch erscheinen mag, trüb oder undurchsichtig.

Uebrigens widerspricht der Ansicht, die ich hier von dem Zustande der isomorphen Verbindungen voraussetze, sogar die vollständigste Durchsichtigkeit nicht. Tabaschir und einige hydrophane Silicate erlangen ungeachtet des grofsen Unterschiedes in den Brechungs-Kräften der Kiesel-Verbindung und des die Höhlungen ausfüllenden Stoffes einen hohen Grad von Durchsichtigkeit, und besäfsen jene Krystalle auch die Durchsichtigkeit des Glases, so würde dieses nur ein Zeichen seyn, dafs die Gröfse der Bestandtheile, wie im Glase selbst, eine gewisse von der Differenz der Wellenlängen abhängige Gröfse nicht überschreite; wie auch die Unebenheiten der polirten Glasfläche, die ja Niemand für molecular halten wird, die Regelmäfsigkeit der Reflexion und Refraction nur wenig beeinträchtigen; obgleich hier nicht der geringe Unterschied verwandter Körper, sondern der von Luft und Glas in Betracht kommt.

Allein bei den isomorphen Beimischungen von einigem Belang kommt diese Glas-ähnliche Durchsichtigkeit niemals vor und da die Unterschiede in den Brechungs-Verhältnissen der Bestandtheile in der Regel sehr gering sind, so

können die Gemengtheile eine verhältnifsmäfsig beträchtliche Gröfse erreichen, ehe sie der Durchsichtigkeit in merklicher Weise schaden können.

Es ist auch da, wo die Bestandtheile grofs genug sind, um, wenn sie isolirt wären, gesehen zu werden, sehr schwer sie von einander zu unterscheiden, wenn sie zu einem farblosen Körper vereinigt sind. Bei farbigen ist es leichter und man darf nur einen Kupfer-Vitriol-Krystall, dem eine sehr geringe Menge anderer Stoffe beigemengt sind, unter dem Mikroskope untersuchen, um die Anwesenheit der Beimischung durch die wechselnde Färbung der Oberfläche zu erkennen.

Dafs die Verbindungen isomorpher Körper sich auch chemisch wie Gemenge verhalten, geht aus vielen Beobachtungen hervor. Der Aragonit verliert durch Auflösen seinen Kalk-Gehalt, aber wenig oder nichts vom Strontian. Der Cölestin wird durch Verwitterung reicher an Baryt. Das Verhalten der Verbindungen der isomorphen schwefelsauren Salze von Eisen, Kupfer, Mangan gegen Auflösungsmittel und das der Aetzmittel, deren Wirkung sich wenig ins Innere des Krystalls erstreckt, zeigt ebenfalls, dafs die isomorphen Bestandtheile eines Krystalls nur neben einander liegen, ohne sich zu durchdringen.

Bei den nicht tesseralen Krystallen ergiebt sich der Einflufs der Mischung auch in der Gestalt. Diese ist nämlich für isomorphe Körper niemals identisch, wenigstens hat sich überall, wo man die Krystallform bis auf einige Minuten bestimmen konnte, immer ein Unterschied gefunden, der bald mehrere Minuten, bald ganze Grade beträgt. Einige ganz besondere Formen, das gerade rechtwinklige und hexagonale Prisma mit der Basisfläche ausgenommen, werden daher zwei isomorphe Körper niemals denselben Raum einnehmen können, und ein aus Krystallen beider Arten bestehendes Aggregat wird in seinem Innern Höhlungen enthalten und an seiner Oberfläche Rauhheiten, welche nur da für die Beobachtung verschwinden werden, wo die Gemeng-Theile selbst der Gränze der Sichtbarkeit nahe treten.

Man betrachte z. B. die dem Kalkspathe isomorphen Krystalle. Dieser selbst kommt, wenn er rein ist und nicht aus Zwillingen besteht, dem Typus eines normalen Krystalls so nah, wie wir es nur in der Natur finden. Die Krystall- und Spaltungs-Flächen sind eben und glänzend, die Durchsichtigkeit so vollkommen wie im reinsten Glase, aber drei- bis vier Hunderttheile kohlensaurer Magnesia, Eisen oder Mangan, die für sich eben so durchsichtig sind wie der kohlensaure Kalk, reichen hin, um ihn milchweiſs oder grau, die Oberfläche uneben, gestreift oder drusig, die Spaltungsflächen gekrümmt, unterbrochen und ungleich zu machen und Absonderungs-Flächen hervorzubringen, die dem reinen Krystall fehlen. Man findet in groſsen Sammlungen unter den zahlreichen Krystallen dieser Gruppe, in denen ein Theil des kohlensauren Kalkes durch ein isomorphes Salz vertreten ist, oft kein einziges Exemplar, in dem sich nicht sehr deutliche Zeichen einer gestörten Bildung nachweisen lieſsen.

Aehnliches wird sowohl an allen anderen Mineralien, die isomorphe Beimegungen enthalten, als in künstlichen Krystallen, die nicht genügend gereinigt sind, beobachtet. Die Flächen des *ammoniakhaltigen schwefelsauren Kalis* sind weit weniger rein, die Winkel weichen beträchtlicher von einander ab als bei dem reinen Salze (nach v. Lang's Beobachtungen, Wiener Acad. Ber. 1858, Bd. 31, S. 7). Der *Kupfer-Vitriol*, der in kleinen Stücken deutliche Spaltungs-Richtungen zu haben pflegt, ist in den gewöhnlichen Krystallen, wie sie aus Fabriken kommen, kaum zu spalten.

Die isomorphen Körper lagern sich zwar regelmäſsig über einander, aber wenn ein Flächenpaar auf einander fällt und auch die übrigen einander so nahe kommen, als es der Unterschied der Winkel erlaubt, so ist doch eine vollständige Deckung, von einigen besonderen Fällen abgesehen, unmöglich. Wenn *eine* Spaltungs-Richtung auch durch alle einzelnen Krystalle hindurchgehen sollte, so wird dieses bei einer zweiten und dritten nicht stattfinden, sie werden daher matt, unterbrochen, wenn die Schichten, wie es oft der Fall

ist, sehr dünn sind, gekrümmt und schwer zu erlangen seyn. Unter denselben Umständen müssen auch die Krystallflächen wohl in einzelnen Richtungen glatt, in den übrigen aber oder in allen rauh, gestreift und gekrümmt seyn. Es werden daher auch die Winkel sowohl innerhalb desselben Krystalls als bei verschiedenen Krystallen noch mehr von einander abweichen als bei reinen Individuen.

Die Winkel, die Art der Spaltung und die Härte, die bei rauher Oberfläche ebenfalls unregelmäfsig wird, d. h. die Haupt-Charaktere, auf welche man sich neben der chemischen Zusammensetzung vornehmlich bei der Bestimmung einer Species stützt, verlieren daher bei den aus isomorphen Bestandtheilen gemischten Krystallen ihre Zuverlässigkeit. Ihre Eigenschaften halten keineswegs die Mitte zwischen denen der reinen Krystalle. Man sollte daher alle diese Körper, so wichtig sie technisch oder geologisch seyn mögen, aus der Reihe der wahren Krystall-Species ausscheiden und sie in den Systemen der Chemie wie der Mineralogie neben anderen Gemengen in einen Anhang verweisen [1]).

9. Verbindungen heterogener Krystalle.

Wenn ein Krystall in eine gesättigte Lösung gebracht wurde, so gelang es mir, isomorphe Körper ausgenommen, niemals eine Regelmäfsigkeit in der Lage der sich ansetzenden Krystalle zu finden. Einen besseren Erfolg als bei der Beobachtung einzelner grofser Krystalle versprach ich mir von der Beobachtung kleiner, aber sehr vieler Krystalle, die sich unter gleichen Umständen und fast zu gleicher Zeit an eine Krystallfläche absetzten. Von diesen mufsten, wenn die Fläche einen Einflufs übte, alle oder doch mehrere einander parallel liegen.

1) Ich habe die in diesem Abschnitte entwickelte Ansicht schon vor mehreren Jahren bekannt gemacht, als ich mit ihr noch allein stand. Seitdem sind einige Mineralogen ihr beigetreten. Indessen ist die alte Ansicht von der Vertretung isomorpher Körper noch überwiegend vorherrschend und von einigen Analytikern sogar noch weiter ausgedehnt worden.

Die Glasplatte, auf welche der Krystall mit dem Tropfen der Lösung lag, wurde durch einen Schieber nach zwei auf einander perpendiculären Richtungen langsam bewegt, so dafs alle neu entstandenen Krystalle nach und nach unter die Mitte des Fadenkreuzes gebracht werden konnten, ohne die Richtung ihrer Kanten zu ändern. Gänge von 1 Millim. Weite waren für die beiden Schrauben des Schiebers genügend und daher zweckmäfsig. Das Fadenkreuz, welches mit dem um die Axe des Mikroskops beweglichen Ocular verbunden war, wurde dann so gedreht, dafs einer der Fäden einer Kante des mikroskopischen Krystalls parallel wurde. Es war nun leicht zu sehen, ob eine Richtung vorherrschte und wenn ihrer mehrere waren, konnte man an dem am Ocular befestigten getheilten Kreise den Winkel ablesen, den sie mit einander und der Kante des Krystalls machten, auf dem sie lagen.

Wo die Polarisation untersucht werden sollte, wurde das Object auf eine Scheibe gelegt, die sich um die Axe des Instrumentes so drehen liefs, dafs ein unter dem Kreuzpunkt der Fäden befindlicher Krystall diese Lage beim Drehen beibehält. Die Stellung der Polarisationsebene des Mikroskops gegen das Fadenkreuz, wenn die getheilte Scheibe auf 0° stand, war durch einen besonderen Versuch bestimmt und dadurch liefs sich auch die Lage der Elasticitäts-Axen der mikroskopischen Krystalle nach ihrer Projection auf die Ebene des Object-Tisches leicht auffinden.

Die Beispiele einer regelmäfsigen Lagerung der mikroskopischen Krystalle gegen die krystallisirte Unterlage waren jedoch lange nicht so zahlreich, als ich erwartete. Die dünnste Schicht eines fremden Korpers, eine Schicht, mit der sich fast jeder Körper schon durch Liegen an der Luft bedeckt, ist hinreichend jede Wirkung aufzuheben. Nach einigen vergeblichen Versuchen mit natürlichen Krystallflächen beschränkte ich mich auf Körper mit leichter Spaltbarkeit und wandte zu jedem Versuche ein neues Plättchen an.

Auf diese Weise habe ich die Krystallisation vieler Salze

auf Kalkspath, Flufsspath, Anhydrit, Gyps, Adular beobachtet. Unter den vielen oft mehr als 100 Krystallen, welche vor dem Fadenkreuze vorübergeführt wurden, fanden sich immer einige Gruppen von Krystallen, deren Lage innerhalb der Beobachtungsfehler parallel war. Aber die im Verhältnifs zu den regellosen Krystallen geringe Anzahl derselben liefs das Resultat noch zweifelhaft. Es konnte auch von den häufig vorkommenden geradlinigen Vertiefungen herrühren, welche das Anlegen von Krystallen begünstigten. Aus diesem Grunde legen sich z. B. viele Chlornatrium-Krystalle mit ihren Würfelflächen dermafsen auf die Prismen- und Pyramidenflächen des Quarzes, dafs eine Kante desselben der Streifung der Quarzflächen parallel wurde.

Nur beim Glimmer ist die Beobachtung gelungen und zwar in einer so ausgezeichneten Weise, dafs kein Zweifel an der Regelmäfsigkeit der Lagerung bleiben kann. Eine Notiz über diesen Versuch habe ich schon längst (Pogg. Ann. 1836 Bd. 37, S. 20) gegeben. Ich habe die Untersuchung später wieder aufgenommen und mehrere neue Resultate erlangt.

Man darf jedoch nicht erwarten, dafs auch in dem günstigsten Falle sich alle Krystalle in eine oder wenige constante Lagen sammeln werden. Denn da die Glimmerblättchen auf einen schon ausgeschiedenen Krystall keinen Einflufs üben, so werden alle in der Flüssigkeit selbst oder an ihrer Oberfläche gebildeten Krystalle und diejenigen, welche sich an fremde in der Flüssigkeit schwebende Theile gelegt haben, beim Herabfallen auf den Glimmer keine von diesem abhängige Gestalt und Lage annehmen. Dasselbe wird an den Stellen stattfinden, die aus irgend einem Grunde nicht vollständig benetzt sind. Es kann daher nur bei denjenigen Krystallen ein Einflufs des Glimmers zu erwarten seyn, die auf der Glimmerfläche selbst entstanden sind. Je vollständiger die Neben-Ursachen entfernt sind, desto gröfser wird die Anzahl und Masse der Krystalle seyn, deren Lage an die krystallographischen Linien des Glimmers gebunden sind.

hoher Spaltbarkeit entweder von der angewendeten Lösung stark angegriffen wurden, wie der Gyps; oder dafs sie wie der Kalkspath, Adular u. a. noch andere Spaltungs-Richtungen hatten, die derjenigen der Tafelfläche gleich oder fast gleich kommen. Eben so wenig kann ich nachweisen, warum diese Fähigkeit, aus Hunderten von Krystallen, die ich untersucht habe, sich blofs bei den zwei isomorphen Gruppen des Iod-Kaliums und des salpetersauren Natrons findet. Beim Chlor-Natrium habe ich keine Spur davon finden können, vielleicht weil dieses Salz auch in der gewöhnlichen Temperatur als Hydrat entsteht und erst später wasserfrei wird.

Unter den Mineralien findet sich der Glimmer oft in so fern regelmäfsig eingelagert, als seine Blättchen gewissen Krystallflächen parallel liegen und diesen dadurch den Schein einer hohen Spaltbarkeit verschaffen, die sie gar nicht oder nicht in dem Grade besitzen. Die Varietäten des Augits und der Hornblende, Bronzit, Diallag, Hypersten verdanken ihre hohe Spaltbarkeit nur eingelagerten Glimmerblättchen. Es ist jedoch noch nicht untersucht, ob die Blättchen auch mit ihren Seitenrichtungen parallel liegen, was bei der Unsicherheit der krystallographischen Bestimmung nur auf optischem Wege geschehen könnte. Wie der Glimmer verhalten sich in dieser Beziehung auch Chlorit, Eisenglanz, Magneteisenstein, und bringen dadurch die Varietäten des Labradors, Sonnensteins u. a. hervor. Indessen scheinen alle diese Einlagerungen den Einflufs auf die Gestalt, den der Glimmer auf die oben beschriebenen Salze hat, nicht zu besitzen.

Um eine gröfsere Anzahl von regelmäfsigen Verbindungen zu erlangen, untersuchte ich die Salze, welche aus gemischten Lösungen gleichzeitig auskrystallisiren und dieses Mittel führte in der That zum Ziele, indem eine regelmäfsige Verbindung heterogener Krystalle, statt eine seltene Ausnahme zu seyn, hier zur Regel wurde. Die Beobachtung hat jedoch mehrere Hindernisse zu überwinden.

Die mikroskopische Untersuchung der aus einem Tro-

Kanten. Die Form war also nicht blofs der Gestalt, sondern auch der Lage nach vom Glimmer bestimmt. Genau auf dieselbe Weise verhalten sich *Brom-* und *Chlor-Kalium*.

Der Glimmer wird durch diese Eigenschaft sogar ein für gewisse Fälle sehr empfindliches Reagenz auf Kalium, da eine sehr geringe Menge von Iod, Chlor oder Brom-Kalium hinreicht um diese Eindrücke hervorzubringen, während sie auf Glas fehlen.

Mit *salpetersaurem* Natron gelang der Versuch weniger leicht. Die überwiegende Mehrzahl der Krystalle bestand auf Glimmer wie auf Glas in Rhomboëdern. Aber ein Theil des Salzes krystallisirt auf Glimmer in regulären Dreiecken, d. h. in Tafeln, deren Hauptfläche die auf der Axe perpendiculären Ebene ist. Auch diese Dreiecke waren sämmtlich einander parallel, unterscheiden sich aber dadurch von den Iod-Kalium-Krystallen, dafs die Dreiecke dort in der Regel nur *eine* Lage hatten.

An diese Salze reiht sich noch das *salpetersaure Kali* in seiner rhomboëdrischen Form, das sich ebenfalls in dreieckigen rhomboëdrischen Tafeln auf dem Glimmer absetzt, und es ist wahrscheinlich, dafs sich auch kohlensaurer Kalk und die ihm isomorphen rhomboëdrischen Salze in gleicher Weise ablagern würden. Ich habe jedoch noch nicht Gelegenheit gehabt, dieses zu bestätigen.

Die Richtung der Dreieck-Seiten bei allen diesen Salzen ist vollkommen übereinstimmend.

Ich habe diese Eigenschaft bei allen Glimmern gefunden, die ich untersucht habe. In den deutlich zweiaxigen Glimmern war eine Seite des Dreiecks stets nahe parallel einer der Elasticitäts-Axen des Blättchens. Es war daher merkwürdig, dafs die regelmäfsige Lagerung sich auch auf dem dunkelgrünen, nur in dünnen Blättern durchsichtigen Glimmer von New-York vorfand, obgleich er sich ganz wie ein einaxiger Krystall verhielt. Welcher Eigenschaft der Glimmer diese ihn vor andern Körpern, die ich untersucht habe, auszeichnende Fähigkeit verdankt, vermag ich nicht anzugeben. Vielleicht, dafs die übrigen Krystalle von

hoher Spaltbarkeit entweder von der angewendeten Lösung stark angegriffen wurden, wie der Gyps; oder dafs sie wie der Kalkspath, Adular u. a. noch andere Spaltungs-Richtungen hatten, die derjenigen der Tafelfläche gleich oder fast gleich kommen. Eben so wenig kann ich nachweisen, warum diese Fähigkeit, aus Hunderten von Krystallen, die ich untersucht habe, sich blofs bei den zwei isomorphen Gruppen des Iod-Kaliums und des salpetersauren Natrons findet. Beim Chlor-Natrium habe ich keine Spur davon finden können, vielleicht weil dieses Salz auch in der gewöhnlichen Temperatur als Hydrat entsteht und erst später wasserfrei wird.

Unter den Mineralien findet sich der Glimmer oft in so fern regelmäfsig eingelagert, als seine Blättchen gewissen Krystallflächen parallel liegen und diesen dadurch den Schein einer hohen Spaltbarkeit verschaffen, die sie gar nicht oder nicht in dem Grade besitzen. Die Varietäten des Augits und der Hornblende, Bronzit, Diallag, Hypersten verdanken ihre hohe Spaltbarkeit nur eingelagerten Glimmerblättchen. Es ist jedoch noch nicht untersucht, ob die Blättchen auch mit ihren Seitenrichtungen parallel liegen, was bei der Unsicherheit der krystallographischen Bestimmung nur auf optischem Wege geschehen könnte. Wie der Glimmer verhalten sich in dieser Beziehung auch Chlorit, Eisenglanz, Magneteisenstein, und bringen dadurch die Varietäten des Labradors, Sonnensteins u. a. hervor. Indessen scheinen alle diese Einlagerungen den Einflufs auf die Gestalt, den der Glimmer auf die oben beschriebenen Salze hat, nicht zu besitzen.

Um eine gröfsere Anzahl von regelmäfsigen Verbindungen zu erlangen, untersuchte ich die Salze, welche aus gemischten Lösungen gleichzeitig auskrystallisiren und dieses Mittel führte in der That zum Ziele, indem eine regelmäfsige Verbindung heterogener Krystalle, statt eine seltene Ausnahme zu seyn, hier zur Regel wurde. Die Beobachtung hat jedoch mehrere Hindernisse zu überwinden.

Die mikroskopische Untersuchung der aus einem Tro-

pfen ausgeschiedenen Krystalle kann nämlich nur in seltenen Fällen zur genauen Kenntnifs der Form führen, da man von den Krystallen immer nur *eine* Projection sieht und sie niemals symmetrisch ausgebildet sind. Bei Combinationen zweier Krystalle, wo die Abweichung von der Symmetrie noch gröfser ist und es auch in der Regel fast unmöglich wird die Gränze der beiden mit einander verwachsenen Krystalle zu finden, wird die Aufgabe noch schwieriger. Die Verbindung eines farbigen mit einem farblosen Krystall führt selten zum Ziele, weil auch hier die Gränze durch die Ueberlagerung beider Individuen alle Schärfe zu verlieren pflegt.

Das beste, aber freilich nur in gewissen Fällen anwendbare Mittel ist die Polarisation des Lichtes. Ich wählte daher in den Versuchen, die ich bisjetzt angestellt habe, tesserale Krystalle in Verbindung mit andern, welche deutlich polarisirten. Unter den gekreuzten Nicols bleiben jene dunkel, diese geben je nach ihre Lage zur Polarisations-Ebene des Apparates Maxima und Minima der Helligkeit und in der Regel auch Farben. Die Salze durften natürlich auch keine chemische Wirkung auf einander üben, weil sonst neue Producte entstanden, welche die Erscheinung noch verwickelter gemacht hätten.

Es ergab sich in sehr vielen Versuchen ein positives Resultat. Denn es gab fast keinen Krystall, der nicht krystallinische Theile des andern enthalten hätte und wo diese grofs genug waren, war es auch in der Regel möglich eine bei vielen Individuen in völlig gleicher Weise sich wiederholende relative Stellung der beiden Krystalle nachzuweisen. Aber allerdings waren die Einschlüsse zuweilen so klein, dafs man im Polarisations-Mikroskop bei gekreuztem Nicol nur helle Punkte sah, deren Lagen sich um so weniger bestimmen liefsen, als sie sehr verschieden seyn konnten. Denn jede Kante des nicht tesseralen Krystalls konnte sich im Würfel *nach demselben Gesetze* im Allgemeinen nach 24 verschiedenen Richtungen stellen.

Bei Lösungen, die aufser Iod- oder Chlorkalium noch

eius der folgenden Kali-Salze enthielten, habe ich eine entschieden regelmäſsige Verbindung wahrgenommen:

Schwefelsaures, Chromsaures, Arsensaures, Uebermangansaures, Chlor-, Iod- und Bromsaures Kali, Einfach und Doppeltkohlensaures, Vierfachkleesaures, Einfach- und Doppeltweinsteinsaures Kali. In der Regel krystallisirte das Iod- oder Chlor-Salz in Würfeln und das zweite Salz bildete Stäbe, welche das im Mikroskop sichtbare Quadrat des Würfels so kreuzten, daſs die zwei anliegenden Seiten des Quadrats ungefähr im Verhältniſs 1 : 2 geschnitten werden. Zuweilen waren in einem Würfel zwei Stäbe nach demselben Gesetz gelagert, aber ohne parallel zu seyn. Bei der Kleinheit der Krystalle konnte die Lage nicht genau gemessen werden, aber sie wich jedenfalls beträchtlich von der Diagonale des Quadrats ab. Die Gestalt dieses Salzes zu erkennen, war unmöglich, es konnte also auch nicht entschieden werden, welchen Einfluſs die Verwachsung mit dem Iod-Kalium darauf geübt hatte. An dem Iod- und Chlor-Kalium wurden in mehren Fällen, z. B. bei der Verbindung mit schwefelsaurem Kali, Nebenflächen beobachtet, die sonst fehlten.

Bei der Anwendung von kohlensaurem Kali war kein Iodkalium-Krystall ohne polarisirende Beimischungen. In vielen befanden sich feine Fasern, die ohne Hülfe der Polarisation und einer starken Vergröſserung unentdeckt geblieben wären.

Aehnliche Resultate, wenn auch nicht ganz so häufig wie bei den Kali-Salzen, habe ich auch in den Natron-Salzen gefunden.

Bei der Verbindung des salpetersauren Baryts oder Strontians mit salpetersaurem Kali oder Natron fand nicht nur regelmäſsige Verwachsung statt, sondern auch eine Abänderung der sonst gewöhnlichen Krystallisation.

In allen diesen Fällen war aus den von mir angegebenen Ursachen der eine der beiden Krystalle tesseral. Daſs aber ähnliche Erscheinungen auch da stattfinden, wo beide

ist, sehr dünn sind, gekrümmt und schwer zu erlangen seyn. Unter denselben Umständen müssen auch die Krystallflächen wohl in einzelnen Richtungen glatt, in den übrigen aber oder in allen rauh, gestreift und gekrümmt seyn. Es werden daher auch die Winkel sowohl innerhalb desselben Krystalls als bei verschiedenen Krystallen noch mehr von einander abweichen als bei reinen Individuen.

Die Winkel, die Art der Spaltung und die Härte, die bei rauher Oberfläche ebenfalls unregelmäfsig wird, d. h. die Haupt-Charaktere, auf welche man sich neben der chemischen Zusammensetzung vornehmlich bei der Bestimmung einer Species stützt, verlieren daher bei den aus isomorphen Bestandtheilen gemischten Krystallen ihre Zuverlässigkeit. Ihre Eigenschaften halten keineswegs die Mitte zwischen denen der reinen Krystalle. Man sollte daher alle diese Körper, so wichtig sie technisch oder geologisch seyn mögen, aus der Reihe der wahren Krystall-Species ausscheiden und sie in den Systemen der Chemie wie der Mineralogie neben anderen Gemengen in einen Anhang verweisen [1]).

9. Verbindungen heterogener Krystalle.

Wenn ein Krystall in eine gesättigte Lösung gebracht wurde, so gelang es mir, isomorphe Körper ausgenommen, niemals eine Regelmäfsigkeit in der Lage der sich ansetzenden Krystalle zu finden. Einen besseren Erfolg als bei der Beobachtung einzelner grofser Krystalle versprach ich mir von der Beobachtung kleiner, aber sehr vieler Krystalle, die sich unter gleichen Umständen und fast zu gleicher Zeit an eine Krystallfläche absetzten. Von diesen mufsten, wenn die Fläche einen Einflufs übte, alle oder doch mehrere einander parallel liegen.

1) Ich habe die in diesem Abschnitte entwickelte Ansicht schon vor mehreren Jahren bekannt gemacht, als ich mit ihr noch allein stand. Seitdem sind einige Mineralogen ihr beigetreten. Indessen ist die alte Ansicht von der Vertretung isomorpher Körper noch überwiegend vorherrschend und von einigen Analytikern sogar noch weiter ausgedehnt worden.

Die Glasplatte, auf welche der Krystall mit dem Tropfen der Lösung lag, wurde durch einen Schieber nach zwei auf einander perpendiculären Richtungen langsam bewegt, so dafs alle neu entstandenen Krystalle nach und nach unter die Mitte des Fadenkreuzes gebracht werden konnten, ohne die Richtung ihrer Kanten zu ändern. Gänge von 1 Millim. Weite waren für die beiden Schrauben des Schiebers genügend und daher zweckmäfsig. Das Fadenkreuz, welches mit dem um die Axe des Mikroskops beweglichen Ocular verbunden war, wurde dann so gedreht, dafs einer der Fäden einer Kante des mikroskopischen Krystalls parallel wurde. Es war nun leicht zu sehen, ob eine Richtung vorherrschte und wenn ihrer mehrere waren, konnte man an dem am Ocular befestigten getheilten Kreise den Winkel ablesen, den sie mit einander und der Kante des Krystalls machten, auf dem sie lagen.

Wo die Polarisation untersucht werden sollte, wurde das Object auf eine Scheibe gelegt, die sich um die Axe des Instrumentes so drehen liefs, dafs ein unter dem Kreuzpunkt der Fäden befindlicher Krystall diese Lage beim Drehen beibehält. Die Stellung der Polarisationsebene des Mikroskops gegen das Fadenkreuz, wenn die getheilte Scheibe auf 0° stand, war durch einen besonderen Versuch bestimmt und dadurch liefs sich auch die Lage der Elasticitäts-Axen der mikroskopischen Krystalle nach ihrer Projection auf die Ebene des Object-Tisches leicht auffinden.

Die Beispiele einer regelmäfsigen Lagerung der mikroskopischen Krystalle gegen die krystallisirte Unterlage waren jedoch lange nicht so zahlreich, als ich erwartete. Die dünnste Schicht eines fremden Korpers, eine Schicht, mit der sich fast jeder Körper schon durch Liegen an der Luft bedeckt, ist hinreichend jede Wirkung aufzuheben. Nach einigen vergeblichen Versuchen mit natürlichen Krystallflächen beschränkte ich mich auf Körper mit leichter Spaltbarkeit und wandte zu jedem Versuche ein neues Plättchen an.

Auf diese Weise habe ich die Krystallisation vieler Salze

ist, sehr dünn sind, gekrümmt und schwer zu erlangen seyn. Unter denselben Umständen müssen auch die Krystallflächen wohl in einzelnen Richtungen glatt, in den übrigen aber oder in allen rauh, gestreift und gekrümmt seyn. Es werden daher auch die Winkel sowohl innerhalb desselben Krystalls als bei verschiedenen Krystallen noch mehr von einander abweichen als bei reinen Individuen.

Die Winkel, die Art der Spaltung und die Härte, die bei rauher Oberfläche ebenfalls unregelmäfsig wird, d. h. die Haupt-Charaktere, auf welche man sich neben der chemischen Zusammensetzung vornehmlich bei der Bestimmung einer Species stützt, verlieren daher bei den aus isomorphen Bestandtheilen gemischten Krystallen ihre Zuverlässigkeit. Ihre Eigenschaften halten keineswegs die Mitte zwischen denen der reinen Krystalle. Man sollte daher alle diese Körper, so wichtig sie technisch oder geologisch seyn mögen, aus der Reihe der wahren Krystall-Species ausscheiden und sie in den Systemen der Chemie wie der Mineralogie neben anderen Gemengen in einen Anhang verweisen [1]).

9. Verbindungen heterogener Krystalle.

Wenn ein Krystall in eine gesättigte Lösung gebracht wurde, so gelang es mir, isomorphe Körper ausgenommen, niemals eine Regelmäfsigkeit in der Lage der sich ansetzenden Krystalle zu finden. Einen besseren Erfolg als bei der Beobachtung einzelner grofser Krystalle versprach ich mir von der Beobachtung kleiner, aber sehr vieler Krystalle, die sich unter gleichen Umständen und fast zu gleicher Zeit an eine Krystallfläche absetzten. Von diesen mufsten, wenn die Fläche einen Einflufs übte, alle oder doch mehrere einander parallel liegen.

1) Ich habe die in diesem Abschnitte entwickelte Ansicht schon vor mehreren Jahren bekannt gemacht, als ich mit ihr noch allein stand. Seitdem sind einige Mineralogen ihr beigetreten. Indessen ist die alte Ansicht von der Vertretung isomorpher Körper noch überwiegend vorherrschend und von einigen Analytikern sogar noch weiter ausgedehnt worden.

Die Glasplatte, auf welche der Krystall mit dem Tropfen der Lösung lag, wurde durch einen Schieber nach zwei auf einander perpendiculären Richtungen langsam bewegt, so dafs alle neu entstandenen Krystalle nach und nach unter die Mitte des Fadenkreuzes gebracht werden konnten, ohne die Richtung ihrer Kanten zu ändern. Gänge von 1 Millim. Weite waren für die beiden Schrauben des Schiebers genügend und daher zweckmäfsig. Das Fadenkreuz, welches mit dem um die Axe des Mikroskops beweglichen Ocular verbunden war, wurde dann so gedreht, dafs einer der Fäden einer Kante des mikroskopischen Krystalls parallel wurde. Es war nun leicht zu sehen, ob eine Richtung vorherrschte und wenn ihrer mehrere waren, konnte man an dem am Ocular befestigten getheilten Kreise den Winkel ablesen, den sie mit einander und der Kante des Krystalls machten, auf dem sie lagen.

Wo die Polarisation untersucht werden sollte, wurde das Object auf eine Scheibe gelegt, die sich um die Axe des Instrumentes so drehen liefs, dafs ein unter dem Kreuzpunkt der Fäden befindlicher Krystall diese Lage beim Drehen beibehält. Die Stellung der Polarisationsebene des Mikroskops gegen das Fadenkreuz, wenn die getheilte Scheibe auf 0° stand, war durch einen besonderen Versuch bestimmt und dadurch liefs sich auch die Lage der Elasticitäts-Axen der mikroskopischen Krystalle nach ihrer Projection auf die Ebene des Object-Tisches leicht auffinden.

Die Beispiele einer regelmäfsigen Lagerung der mikroskopischen Krystalle gegen die krystallisirte Unterlage waren jedoch lange nicht so zahlreich, als ich erwartete. Die dünnste Schicht eines fremden Korpers, eine Schicht, mit der sich fast jeder Körper schon durch Liegen an der Luft bedeckt, ist hinreichend jede Wirkung aufzuheben. Nach einigen vergeblichen Versuchen mit natürlichen Krystallflächen beschränkte ich mich auf Körper mit leichter Spaltbarkeit und wandte zu jedem Versuche ein neues Plättchen an.

Auf diese Weise habe ich die Krystallisation vieler Salze

freien schwefelsauren Kalk, Magneteisenstein-Krystalle 10 bis 20 Proc. Kupferkies und Schwefelkies einschliefsen (Scheerer).

Durch die Leichtigkeit, mit der solche krystallisirte Gemenge entstehen und die Schwierigkeit sie auf eine andere Weise als durch gänzliche Zersetzung von einander zu trennen, verliert der Charakter einer Menge von Verbindungen alle Sicherheit. Es ist vielleicht von keiner einzigen krystallisirten Legirung die Zusammensetzung genau bekannt. Cooke hat (*Amer. Journ. of Sc.* 1855 *Bd.* 20, *p.* 223) Krystalle einer Legirung von Zink und Antimon beschrieben, in welcher auf ein Mischungsgewicht Zink bald 0,13 bald 0,56 Antimon kommen. Aber freilich ist das specifische Gewicht von $Sb = 6{,}68$, von $Zn = 7{,}15$, also war die Legirung etwa 7, es ist daher wenigstens durch mechanische Mittel unmöglich diese drei Körper von einander zu trennen, wenn sie einmal flüssig oder fest mit einander gemischt sind. Aehnliches findet sich auch bei den Legirungen von Kupfer und Zink, bei den Amalgamen aller Metalle, auch da, wo die Unterschiede des specifischen Gewichts weit gröfser sind wie hier. Auch das Bi^2S^3 kann gegen 20 Proc. überschüssiges Metall enthalten, ohne dafs dadurch eine Aenderung in seiner Krystallform wahrnehmbar würde, und bei dem Versuche, sie durch Salzsäure zu trennen, ging immer ein Theil des Wismuths mit der Schwefel-Verbindung in die Lösung über (Schneider, Pogg. Ann. Bd. 91, S. 404).

Die Beispiele von ähnlichen starken Beimengungen liefsen sich aus den Producten der plutonischen und vulkanischen Gesteine, wie die unserer Hochöfen noch sehr vermehren. Geringere Beimengungen fehlen in wenigen natürlichen Krystallen und ihre Quantität läfst es in der Regel unzweifelhaft, dafs sie nicht zur wesentlichen Zusammensetzung gehören, vorausgesetzt, dafs man sich nicht auf theoretischem Wege überzeugt hält, dafs alles, was die chemische Analyse ergiebt, auch in die chemische Formel des Krystalls mit aufgenommen werden müsse. In diesem Falle

ist es sehr leicht eine Hypothese über die Vertretung von isomorphen und nicht isomorphen Körpern zu ersinnen, welche es erlaubt allen Analysen einer Körper-Gruppe, sie mögen krystallisirt, derb oder auch schon zum Theile zersetzt seyn, durch eine Formel zu genügen. Ist es ja auch dem Mathematiker leicht eine beliebige Anzahl von Beobachtungen durch eine Formel zu verbinden, und es hat auch Physiker gegeben, welche in solchen Formeln Naturgesetze zu sehen glaubten.

Was die physischen Veränderungen betrifft, welche die Körper durch Beimengungen erleiden, so sind sie denen isomorpher ähnlich, nur noch gröfser. Die Durchsichtigkeit wird vermindert und aufgehoben, die Polarisation verändert, Farbe, Fluorescenz, Phosphorescenz je nach der Beschaffenheit der Körper bald erzeugt, bald zerstört, auch Magnetismus und Wärmeleitung verändert. Nur die Oberfläche bleibt, wenn die Einschlüsse nicht bis dahin reichen, eben und glänzend, und dieses bei Beimischung ganz heterogener Körper, die ganz eingehüllt werden, in noch höherem Grade als bei isomorphen. Aber wo die Beimengungen stärker sind, da wird auch die Oberfläche oft rauh und gekrümmt. Der Asterismus, den Brewster, Babinet und besonders Volger an mehren Krystallen beschrieben haben, ist ebenfalls eine Folge von Beimengungen. Auch das Mikroskop zeigt fast bei jedem Krystall z. B. von Chlornatrium, Iodkalium, salpetersaurem Natron u. a. ähnliche optische, von den Beimengungen z. Th. der Mutterlauge abhängige Erscheinungen.

Der Verunreinigung durch Beimengung fremder Stoffe noch mehr ausgesetzt wie einzelne Krystalle sind die Complexe aus vielen und kleinen Individuen. Wenn sie sich aus einer Lösung gebildet haben, so füllt die Mutterlauge alle Höhlungen an, und setzt allmählich die in ihr noch vorhandenen festen Theile ab; und war keine Mutterlauge bei der Bildung thätig, so füllen sich die Höhlungen und Kanäle schnell mit den flüssigen Körpern, mit denen sie in Berührung kommen, oder wenn auch diese fehlen, mit

der atmosphärischen Feuchtigkeit und halten diese, wie alles was sie aufgenommen haben, mit so grofser Zähigkeit zurück, dafs es sehr schwer ist, die flüchtigen Stoffe vollständig zu vertreiben. Am stärksten ist dieses bei Faser-Bündeln, wo die Höhlungen im Verhältnifs zu ihrem Inhalte die gröfste Oberfläche zu haben pflegen und die Capillar-Anziehung am gröfsten ist. Die Holzfaser z. B. vermag das Ein- bis Zweifache ihres Gewichtes hygroskopischen Wassers aufzunehmen, von dem sie einen Theil bis zur Verkohlung beibehält, und faserige Silicate lassen das hygroskopische Wasser noch nicht bei 150°, ja bei 300° fahren.

Es ist daher unmöglich, faserige und blättrige Körper rein zu erhalten. Ihre chemischen Formeln sind, was den Wassergehalt betrifft, vielleicht in keinem einzigen Falle ganz zuverlässig und auch in den übrigen Bestandtheilen herrscht noch gröfsere Unsicherheit, als bei den einzelnen Krystallen, wo doch die Individuen getrennt werden können, während man bei Fasern, Blättern und Körnern nie ganz sicher ist, ob man nicht ein Aggregat heterogener Körper vor sich hat.

Die Faserbündel sind nicht selten Afterformen von Prismen oder Tafeln, die einen Bestandtheil aufgenommen oder verloren haben. In dem letzten Fall bleibt der ausgeschiedene Stoff zuweilen in den Zwischenraum ganz oder theilweise eingeschlossen, so dafs die chemische Analyse fast keine Veränderung der Bestandtheile der, in der Wirklichkeit doch sehr verschiedenen, Körper aufweist.

12. Die Ausbildung der Krystalle.

Die von mir mitgetheilten Beobachtungen über die Verbindungen heterogener Krystalle geben auch einigen Aufschlufs über die Ursachen, von denen die Ausbildung abhängt. Von dieser Frage ist natürlich alles ausgeschlossen, was sich auf die Allotropie bezieht, da allotropische Körper in ihrer Krystallform ganz so unabhängig von einander sind, wie ganz verschieden zusammengesetzte Körper.

Wir verstehen darunter nur das Auftreten der sekundären Flächen und der Zwillings-Formen. Während der Stoff die krystallographische Species giebt, beruht die *Varietät* auf der Ausbildung. Die Species sind so scharf oder vielmehr weit schärfer geschieden, als in der organischen Welt. Die Varietäten gehen allmählich in einander über.

Die Ursache dieser Variationen liegt also nicht in dem Stoffe der Krystalle, sondern nur in den Umständen, unter denen er sich krystallinisch ausschied. Zu diesen wird gewöhnlich vor Allem der Grad der Sättigung und die Geschwindigkeit der Bildung gerechnet. Wir können ihnen diesen Einfluſs nicht zugestehen. Was die *Sättigung* betrifft, so ist davon wohl der Moment abhängig, in dem die Krystallisation beginnt, aber nicht diese selbst, die immer Sättigung oder Uebersättigung voraussetzt. Von der Uebersättigung kann man auf dem Felde des Mikroskops gleichzeitig viele Stufen wahrnehmen; ich habe aber niemals einen Unterschied beobachtet, der davon abhängig gewesen wäre.

Die Geschwindigkeit, mit welcher der Stoff sich ausscheidet, übt in so fern einen beträchtlichen Einfluſs, als bei schneller Erkaltung oder Abdampfung die Krystallisation von mehreren Punkten ausgeht, deren Anzahl noch durch die Bewegung innerhalb der schnell veränderten Flüssigkeit vermehrt wird. Die Individuen werden kleiner und die Complexe vielleicht ausgedehnter; aber auf die Gestalt der einzelnen Krystalle ist die Geschwindigkeit der Krystallisation ohne Einfluſs, da die in einem fest verschlossenen Gefäſse in mehreren Jahren sich bildenden Krystalle zwar gröſser, aber nicht anders gestaltet sind, wie die, deren Bildung in einer Sekunde vollendet ist.

Aus demselben Grunde kann ich auch der Ansicht nicht beistimmen, daſs sich bei langsamer Krystallisation zuletzt Abstumpfungen der Ecken und Kanten bilden, weil die Menge des Stoffes abnimmt. Es müſste, wenn dieses richtig wäre, jeder Krystall, der zu wachsen aufhört, weil der krystallisirende Stoff erschöpft ist, sich mit andern Flächen

begränzen, als er während seines rascheren Wachsens hatte. Dieses findet jedoch, wenn die Flüssigkeit keine andere Veränderung als eine quantitative erleidet, niemals statt. Wenn sich wirklich neue Flächen gebildet haben, so hat der Ueberrest der Flüssigkeit, nachdem sie den gröfsten Theil ihrer festen Bestandtheile verloren hatte, eine auf die Krystallform in anderer Weise wie früher wirkende Beschaffenheit angenommen. Allein es ist wahrscheinlicher, dafs die von Becquerel (*Annales de Chimie et Phys. Bd.* 12, *p.* 36) und Anderen beobachtete Erscheinung blofs in der Bildung jener von mir schon angeführten treppenförmigen Begränzung besteht, welche oft eintritt, sobald die Flüssigkeit den wachsenden Krystall nicht mehr gleichförmig umgiebt und die mit neuen Abstumpfungsflächen nicht zu verwechseln ist.

Eben darauf beruht unstreitig die auch von Anderen wiederholte Angabe Le Blanc's (*Journ. de Phys.* 1788, *Bd.* 33, *p.* 374), dafs wenn kubischer Alaun in der Lösung von octaëdrischem gebracht wird, sich zuweilen Spuren von Rhomben-Dodecaëdern bilden, die bald wieder verschwinden; oder dafs, wo theilweise aufgelöste Krystalle sich in einer gesättigten Lösung ergänzen, an die Stelle der Rundung erst kleine, ganz anderen Formen angehörige Facetten treten, die dann allmählich wieder verschwinden, um den neuen Flächen Platz zu machen. Jene Facetten sind nämlich, wo sie wirklich ebene Flächen waren, nichts weiter als die neuen Flächen selbst, die sich aber noch nicht zu stetigen Ebenen vereinigt haben.

Pasteur hat (*Comptes rendus* 1836, *Bd.* 43, *p.* 795; Pogg. Ann. Bd. 100, S. 161) bei einem an einer Seite abgebrochenen Krystall doppelt äpfelsauren Ammoniaks in reiner Mutterlauge, die sonst niemals Hemiëdrie erzeugt, die Beobachtung gemacht, dafs sich, während der ganzen Zeit der Ausbesserung des Bruches, an den hervorragenden Theilen desselben eine oder mehrere hemiëdrische und nicht hemiëdrische sekundäre Flächen bilden, von denen aber, sobald die Ecke wieder hergestellt ist und der Krystall die der reinen

Auflösung normale Wachsthums-Weise wieder angenommen hat, keine Spur mehr vorhanden ist.

Aber **Pasteur** hat diese Flächen nicht gemessen, sich ihrer Glätte nicht versichert und auch nicht überzeugt, ob es bei verschiedenen Versuchen immer dieselben sind. Man darf daher diese schnell vorübergehenden Formen ebenfalls für Scheinflächen halten, die, wenn es nicht an Stoff fehlt, bald wieder verschwinden, und wenn sie bleiben, sich durch ihre Rauhheit als ein Aggregat kleiner Facetten kenntlich machen. Die Theorie, welche **Pasteur** bei dieser Gelegenheit über das Wachsthum von Krystallen andeutet, ist mir nicht klar geworden.

Die *Temperatur* wirkt in entscheidender Weise auf die Allotropie und auf die Bildung von Hydraten und kann so allerdings, indem sie neue Stoffe hervorbringt, auch auf die Ausbildung einen Einflufs üben. Aber dieses nur mittelbar. Wo solche Veränderungen nicht vorhanden sind, ist die Temperatur eben so bedeutungslos für die Ausbildung, wie der Grad der Sättigung. Auch wäre es sehr unwahrscheinlich, dafs eine qualitative Eigenschaft, wie die Bildung einer neuen Fläche, von dem Unterschiede einiger Wärme-Grade oder einer mehr oder minder beschleunigten Krystall-Bildung abhängen sollte.

Zu den Bedingungen, von denen die Entstehung von Nebenflächen abhängen soll, gehört auch das Anschleifen einer Fläche. Eine solche Kunst-Fläche soll, wenn der Krystall in einer Flüssigkeit weiter wächst, auch dann zu einer Krystall-Fläche werden, wenn sich diese sonst in der Flüssigkeit nicht zu bilden pflegt. **Wackernagel**, dessen Beobachtungen (**Kastn.** Archiv, Bd. 5, S. 294) sich allerdings nicht durch Genauigkeit auszeichnen, hat durch Anschleifen von Flächen des Rhomben-Dodecaëders 1 1 0 und des Pyramiden-Würfels 2 1 0 am Chlornatrium, der Leucit-Flächen (2 1 1) am Alaun, der Pyritoëder-Flächen $\frac{1}{2}$(2 1 0) am salpetersauren Blei Krystall-Flächen gleicher Art hervorgebracht. Aehnliches ist später auch von Andern behauptet worden.

Diese Angaben werden aber schon durch die wohl verbürgte Thatsache widerlegt, dafs wenn man einen Krystall in eine gesättigte Lösung legt, welche andere Flächen hervorbringen würde, er sich allmählich mit krystallinischen Theilchen umgiebt, welche ihm die der Flüssigkeit normale Gestalt geben. Ein Alaun-Würfel z. B. wird in einer gesättigten Octaëder gebenden Alaunlösung zu einem Octaëder. Wenn also eine wahre Krystall-Fläche unter diesen Umständen zerstört wird, so ist nicht denkbar, dafs eine Fläche, wie sie durch Abbrechen oder Feilen erzeugt werden kann, in derselben Lösung zur Krystall-Fläche werden sollte.

Auch habe ich bei vielen zu diesem Behufe angestellten mikroskopischen Versuchen niemals sich Flächen bilden sehen, die nicht auch ohne künstliche Abstumpfung entstanden wären. Aber sehr häufig habe ich beobachtet, dafs an der Stelle einer Bruchfläche sich während ihrer Ergänzung in einer gesättigten Lösung rauhe Flächen bildeten, Aggregate mehrerer kleiner, den wirklich entstehenden Flächen paralleler Facetten, die leicht mit Krystall-Flächen verwechselt werden könnten, wenn man sie nicht während ihres Entstehens und Verschwindens verfolgt.

Aber allerdings können wirkliche Krystallflächen durch Abfeilen zwar nicht erzeugt, aber doch deutlicher gemacht werden, wenn sich der Krystall in einer gesättigten Lösung ergänzt, welche die Entstehung jener Flächen begünstigt. In einer solchen Lösung wächst ein unverletzter Krystall fort, indem die alten Flächen zwar durch die Ablagerung neu ausgeschiedener Theile immer erneuert werden, aber zu gleicher Zeit von den Kanten die Bildung der neuen Flächen ausgeht und sich langsam über die alten Flächen verbreitet, bis diese ganz verdeckt werden. Dieser Procefs wird nun durch das Abfeilen der Flächen sehr beschleunigt, indem die künstliche Fläche, die ein Aggregat einer Menge von Spaltungs-Facetten und rundlicher Bruchflächen ist, unzählige Stellen enthält, von denen die neuen Flächen ausgehen und die alten verdrängen können.

Eine ähnliche Beobachtung hat Marbach an dem *chlor-*

sauren Natron gemacht. An diesem durch die von ihm entdeckte Drehung der Polarisations-Axe merkwürdigen Salze kann man den Zusammenhang zwischen der Richtung der Drehung und der Krystallform nur dann erkennen, wenn neben den Würfel- und Pyritoëder-Flächen auch die des Tetraëders vorkommen (1 0 0 . $\frac{1}{2}$2 1 0 . $\mp\frac{1}{2}$1 1 1). Dieses ist jedoch oft der Fall nicht. Bricht und schabt man aber die Ecken und Kanten eines würfelförmigen Krystalls, an welchen die hemiëdrischen Flächen fehlen, mit einem Messer ab, und bringt ihn in eine gesättigte Lösung des Salzes, so bilden sich beim Wachsen des Krystalls stets diejenigen hemiëdrischen Flächen, welche der optischen Wirkung des Krystalls entsprechen. (*Compt. rend.* 1856, *Bd.* 43, *p.* 706. Pogg. Ann. Bd. 99, S. 459.)

Ich habe diesen Versuch unter dem Mikroskope wiederholt. Die aus einer reinen Lösung in Wasser durch Abdampfen gebildeten Krystalle sind Würfel, an denen die Pyritoëder-Flächen oft deutlich zu erkennen waren. Gerade Abstumpfungen der Ecken, also Tetraëder-Flächen, sah ich zuweilen unter Hunderten an keinem einzigen oder nur an wenigen Krystallen und dann nur sehr klein. Wurden die Krystalle, so lange sie noch in der Flüssigkeit lagen, mit Glas oder Eisen gespalten, geschabt, gedrückt, so wurde ihre Anzahl sehr vermehrt, aber ihre Gestalt nicht verändert. Wurden sie dagegen auf dem getrockneten Felde mit dem Finger und einem Messer berührt und gedrückt und dann mit einer ganz oder fast gesättigten Lösung übergossen, so sah ich zuweilen alle aus einem Tropfen entstandenen Quadrate, und zwar nicht blofs diejenigen, welche blofs ergänzt oder auch vegröfsert waren, sondern auch ganz neu entstandene mit einer Abstumpfung der Ecken versehen, und waren sie dicker, so konnte man die Tetraëderflächen deutlich erkennen.

Es ist also zuverlässig nicht das Abschaben an sich, sondern das durch diese Manipulation bemerkte Hinzutreten eines fremden Stoffes, welches die Tetraëder-Flächen und zwar nicht blofs an den verletzten Stellen, hervor-

bringt, obgleich sie sich hier aus dem oben angeführten Grunde in weit gröfserer Ausdehnung bilden können. Ueber die Natur des beigemischten Stoffes werde ich in Kurzem einige Beobachtungen mittheilen.

Es wirken hier mehrere zum Theil scheinbar geringfügige Ursachen ein. So hat z. B. Pasteur a. a. O. an dem sauren äpfelsauren Ammoniak die Beobachtung gemacht, dafs eine sehr geringe Menge eines Zersetzungs-Productes des erhitzten Salzes hinreicht, um diese für die optischen Eigenschaften des Körpers interessanten Flächen in einer Lösung in reinem Wasser hervorzubringen, die sonst keine tetraëdrische Formen erzeugt, und sie sogar zerstört, wenn sie vorhanden waren.

Derselben Ansicht über Pasteur's und Marbach's Versuche ist auch Senarmont in seiner Arbeit über das Fortwachsen der Krystalle (*Compt. rend. Bd.* 43, *p.* 795; Pogg. Ann. Bd. 100, S. 158), und ich freue mich hinzufügen zu können, dafs seine Untersuchungen in diesem Gebiete mit den meinigen, von denen ein Theil schon vor sehr langer Zeit angestellt ist (Meine Kohäsionslehre 1835, S. 357 und Pogg. Ann. 1836, Bd. 37, S. 518) theoretisch wie experimentell vollkommen übereinstimmen.

Von den Ursachen, denen man die Ausbildung der Krystalle zuschreiben kann, bleiben nunmehr nur *zwei* übrig, die Beschaffenheit des Körpers, an den die Theilchen sich bei ihrer Bildung anlegen und die chemische Mischung der Flüssigkeit, aus welcher sie ausscheiden. Dafs der Körper, an den der Krystall sich legt, in gewissen Fällen einen entscheidenden Einflufs übt, geht aus den oben von mir beschriebenen Versuchen mit Iod-Kalium und anderen Salzen am Glimmer hervor; und von dem Einflusse der Zusammensetzung der Flüssigkeit bietet fast jede Untersuchung über Krystall-Bildung einige Beispiele dar, und wir halten sie, wenn nicht etwa Magnetismus oder Elektricität eine uns bis jetzt noch gänzlich unbekannte Einwirkung haben sollten, für die alleinigen Ursachen der Ausbildung.

Es ist sogar möglich, dafs beide Ursachen ganz oder

theilweise zusammenfallen. Denn wenn zwei Körper zugleich in einer gesättigten Lösung sind, so geschieht es leicht, dafs beide auch zugleich ausscheiden und die neuen Krystalle befinden sich dann in der günstigsten Lage sich regelmäfsig mit einander zu verbinden. Und wenn nur einer der Bestandtheile krystallisirt, der andere also flüssig zurückbleibt, so tritt wahrscheinlich die Erscheinung ein, die man überall beobachtet, wo gleichförmig gemischte Auflösungen unter den Einflufs von Adhäsionskräften treten. Die Lösung nämlich, welche der Schwere und andern mechanischen Kräften gegenüber ihre gleichförmige Zusammensetzung behält, wird zersetzt. In Haarröhrchen verloren einige gemischte Flüssigkeiten, z. B. verdünnte Schwefelsäure, zuweilen vor meinen Augen plötzlich $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ ihrer Elevation unter Umständen, welche es sehr wahrscheinlich machen, dafs sich die Flüssigkeit unter dem Einflufs der Adhäsion so weit zersetzt, dafs sich die Röhre im Innern mit einer Schicht des *besser* benetzenden der Bestandtheile, also im vorliegenden Beispiele mit der concentrirten Säure bedeckt. Dieselbe Ursache wirkt bei der Diffusion, beim Uebersieden u. a. m. Sie wird aber auch in den Gefäfsen stattfinden, an deren Wände oder Boden sich Krystalle ablagern, und kann dadurch den beträchlichen Einflufs derselben sehr modificiren. Auf diese Weise erklärt sich auch die Wirkung von Beimengungen, deren Menge im Vergleich gegen die der Lösung selbst sehr unbedeutend ist.

Es ist behauptet worden, dafs jeder Körper im Moment seiner Entstehung in der Grundform krystallisire. Wenn man nicht zu den Molecülen zurückgehen will, die kein Gegenstand der Beobachtung sind, so ist jener Satz gewifs falsch. Es erscheinen Körper als Zwillinge und Drillinge; als Octaëder, wenn die Grundform der Würfel ist und umgekehrt, und dieses unter Umständen, die es unzweifelhaft machen, dafs sie auch in diesen Formen entstanden sind. Aber allerdings habe ich in vielen Fällen gefunden, dafs ein durch Präcipitation, d. h. wahrscheinlich innerhalb der Flüssigkeit *entstandener* Körper, er mag durch einen

Zusatz zu seiner Lösung blofs ausgeschieden oder neu gebildet seyn, in seiner Grundform krystallisirt, d. h. von denjenigen Flächen begränzt ist, denen die kleinste Cohäsion oder die leichteste Spaltbarkeit parallel geht.

Ich will einige Beispiele anführen. *Chlor-Natrium* aus seiner gesättigten Lösung in Wasser durch Alkohol präcipitirt, besteht, sobald die Krystalle unter dem Mikroskop wahrnehmbar sind, aus Würfeln. Bringt man etwas Aetz-Natron, Harnstoff, vierfach kleesaures Kali in die Lösung, so entstehen Octaëder. Ist die Menge des zugesetzten Stoffes zu klein, so entstehen Cubo-Octaëder. Dieselbe Zwischenform bildet sich, wenn ein Chlornatrium-Krystall aus der Harnstofflösung in reines Wasser oder aus der reinen Lösung in die erste gebracht wird. Bleiben die Krystalle lange genug in der neuen Lösung, so nehmen sie ganz die dieser entsprechende Gestalt an. In feuchter Luft werden Steinsalz-Würfel, nach Mohs und Leydolt, zu Pyramiden-Würfeln (2 1 0). Dieses rührt vermuthlich von Beimengungen her, denn in reinen Chlornatrium-Krystallen habe ich dieses nicht beobachtet.

Iod- und *Chlorkalium* werden ebenfalls als Würfel niedergeschlagen. Auf Glimmer entstehen, wie ich oben gezeigt habe, Octaëder in paralleler Lage. Etwas Bleioxyd zur Chlorkalium-Lösung bringt nach Berthemot Rhomben-Dodecaëder und Octaëder hervor. Eine geringe Menge eines Kohlenwasserstoff enthaltenden Körpers, nach Wöhler, Leucitoëder (2 1 1).

Salmiak krystallisirt gewöhnlich in Octaëdern, dagegen mit Harnstoff in Würfeln (Fourcroy und Vauquelin). Unter dem Mikroskop habe ich ihn fast nur in Dendriten erlangen können, er mochte durch Sublimation oder aus einer Lösung dargestellt werden. In hoher Temperatur befindet er sich in einer allotropisch verschiedenen Form.

Kali- und *Ammoniak-Alaun* entstehen durch Präcipitation immer in Octaëdern. Ein Zusatz von Kali oder Borax giebt Würfel. Man kann dadurch Octaëder in Würfel und

diese in jene verwandeln, Le Blanc a. a. O. und mehrere nach ihm.

Salpetersaures Kali oder -*Natron* krystallisiren durch Präcipitation nur in Rhomboëdern, welche später oft die Basis-Fläche (1 1 1) und selten eine Abstumpfung der Endkanten (1 1 0) annehmen. Auf Glimmer wird die Basis-Fläche (1 1 1) herrschend. Das Kalisalz verwandelt sich nach einiger Zeit in das allotropische Aragonit-förmige Salz.

Salpetersaurer Baryt entsteht durch Präcipitation der Lösung in Wasser durch Weingeist oder durch Vereinigung von Salpetersäure mit salzsaurem Baryt stets in regulären Octaëdern. Später entstehen Würfel und Pyritoëder (2 1 0). In einer Lösung in reinem Wasser entsteht diese Fläche nicht, nicht etwa weil zur hemiëdrischen Bildung besondere Bedingungen nöthig wären, die bei andern Flächen fehlten, sondern weil (2 1 0) im Allgemeinen seltener ist, wie 1 0 0, 0 1 1 und 1 1 1.

Durch die Bildung von Nebenflächen kann natürlich auch das ganze Ansehen der Krystalle verändert werden. Wenn an einem Rhomboëder die Basis-Fläche herrschend wird, so wird der körnige Krystall zur Tafel; wenn die Flächen des sechsseitigen Prismas herrschen, so wird er zum Stab; wenn zu einem Rhomben-Octaëder prismatische Flächen treten, so können daraus bald flache Tafeln bald lange Stäbe entstehen. Es ist daher nicht nothwendig zur Erklärung dieser Abänderungen des Ansehens neue Hypothesen aufzusuchen.

Man beobachtet zuweilen prismatische Krystalle von Kalkspath, Rutil und anderen, welche an dem einen Ende die Basis, an dem andern, gegen die Axe des Prismas geneigte Flächen haben und einige Krystallographen glauben darin das Zeichen einer Hemiëdrie zu erkennen. Der Krystall ist jedoch kein organischer Körper, dessen Theile an einander gebunden und auf einander wirksam sind. Bei dem Krystall wirkt jeder Theil eines Ganzen als ein Ganzes für sich. So gut wie ein Krystall an der einen Seite

abgeschliffen werden kann, ohne daſs die andere leidet, kann er auch an dem einen Ende, wenn dieses mit einer andern Flüssigkeit in Verbindung steht, gewisse Krystallflächen annehmen, ohne daſs das entgegengesetzte Ende im Geringsten davon berührt werde. An vielen Krystallen ist die Hemiëdrie unbekannt geblieben, weil die Flächen nicht vorkamen, an denen sie beobachtet werden konnte. Dafür hat man anderen eine Hemiëdrie zugeschrieben, bei denen die Abwesenheit einiger Flächen nur zufällig war. Man kann sich sehr leicht darin täuschen.

II. *Ueber die Aenderungen, welche die Modification des mittlern Volums durch Aenderungen der Temperatur erleidet; von* P. Kremers.

(Fortsetzung von Bd. 108, S. 115.)

Lösungen von Jodlithium.

1,6052 spec. Gew. = 80,0 Atome (106,9) Li J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	49,0	40,0	60	312,0	307,5
19,5	129,5	122,0	80	409,5	406,5
40	219,5	213,5	99,8	505,0	511,5

1,4646 spec. Gew. = 57,8 Atome Li J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	49,5	43,5	60	303,0	301,0
19,5	124,0	118,0	80	403,0	405,0
40	210,0	206,5	99,9	508,0	514,5

1,3270 spec. Gew. = 38,1 Atome (51,0) Li J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	50,0	48,5	60	285,5	290,5
19,5	112,5	113,0	80	390,0	396,0
40	194,0	196,5	99,5	503,0	508,5

1,1656 spec. Gew. = 18,2 Atome Li J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	66,0	66,0	60	277,5	267,0
19,5	117,0	99,5	80	386,0	380,0
40	188,0	173,5	99,2	503,0	508,5

1,7971 spec. Gew. = 116,4 Atome Li J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
19°,5 C.	129,0	141,0	80	414,0	414,0
40	227,0	228,0	99,8	505,0	511,5
60	320,0	320,0			

Lösungen von Jodcadmium.

1,5923 spec. Gew. = 46,4 Atome Cd J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
19°,5 C.	96,0	60,0	40	195,0	163,5
40	114,0	117,0	80	361,0	363,0
60	229,5	232,0	99,6	505,0	506,5

1,3096 spec. Gew. = 22,6 Atome Cd J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	54,0	52,0	40	198,0	175,5
19,5	115,0	90,0			
40	135,0	135,0	80	366,0	370,0
60	240,0	241,0	99,6	509,0	510,5

Lösungen von Jodzink.

1,2340 spec. Gew. = 18,8 Atome (30,0) Zn J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	89,0	90,0	40	238,25	225,0
19,5	154,0	137,0			
40	136,0	121,0	80	365,0	362,0
60	240,0	230,5	99,8	511,0	514,0

1,5121 spec. Gew. = 46,6 Atome Zn J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	36,0	29,0	40	241,5	241,0
19,5	128,0	124,0			
40	86,5	70,0	80	353,5	348,5
60	212,0	202,0	99,8	508,0	511,5

1,7871 spec. Gew. = 80,8 Atome (129,0) Zn J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	45,0	45,0	40	285,0	277,0
19,5	159,0	146,5	60	421,0	419,5
60	208,0	189,5	100	505,0	509,5
80	353,0	342,0			

1,9746 spec. Gew. = 109,0 Atome Zn J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	43,0	38,0	40	290,0	291,0
19,5	158,0	155,0	60	430,0	436,0
60	211,0	191,0	99,8	504,0	505,5
80	352,0	348,0			

2,3976 spec. Gew. = 198,4 Atome (316,6) Zn J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	34,0	31,0	40	298,5	301,0
19,5	160,0	159,0	60	440,0	447,0
60	217,0	219,5	99,9	505,0	511,0
80	359,0	364,5			

Lösungen von Jodmagnesium.

1,1982 spec. Gew. = 18,3 Atome (25,5) Mg J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	73,0	60,0	60	283,0	275,5
19,5	119,5	107,5	80	391,0	386,0
40	192,5	182,0	99,6	510,0	513,5

1,4045 spec. Gew. = 40,0 Atome Mg J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	56,5	61,5	60	297,0	303,0
19,5	123,0	128,0	80	398,0	405,0
40	206,0	210,0	99,8	509,0	513,0

1,5320 spec. Gew. = 54,8 Atome Mg J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	65,0	65,0	60	319,0	300,0
19,5	147,0	124,0	80	415,0	398,0
40	231,0	208,0	99,6	507,0	510,5

1,7192 spec. Gew. = 78,8 Atome (109,6) Mg J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	85,0	86,0	60	324,0	325,0
19,5	150,5	167,0	80	413,0	415,0
40	240,0	239,5	99,6	500,0	511,0

1,8340 spec. Gew. = 95,7 Atome (133,1) Mg J [1]).

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
19°,5 C.	186,5	171,0	80	427,5	417,0
40	264,5	250,0	99,8	506,0	510,5
60	344,5	332,0			

Lösungen von Jodbaryum.

1,3696 spec. Gew. = 24,4 Atome (47,8) Ba J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	59,0	49,0	40	221,5	216,0
19,5	130,5	122,0			

40	165,0	154,0	80	382,5	376,0
60	267,5	258,5	99,5	502,0	507,5

1) Als diese Lösung noch weiter concentrirt wurde, war ich etwas über die Löslichkeitsgränze hinausgegangen. Als der Ausdehnungsapparat eine Stunde in schmelzendem Eise gestanden hatte und ich das Volum beobachten wollte, war die ganze Masse erstarrt. Ich glaubte den Apparat schon verloren und war nicht wenig überrascht, als ich denselben ganz unversehrt fand und mich von der diesen Vorgang begleitenden so ganz enormen Contraction überzeugen konnte.

1,6251 spec. Gew. = 44,4 Atome Ba J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	55,0	60,0	40	255,0	255,0
19,5	140,0	162,0			
40	171,0	164,5	80	393,5	389,5
60	278,0	273,5	99,4	507,0	511,5

1,8526 spec. Gew. = 64,6 Atome (126,4) Ba J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	29,0	30,5	40	240,0	237,5
19,5	131,0	128,5			
19,5	65,5	59,0	80	395,0	393,0
60	283,0	278,0	99,6	506,0	508,5

2,0487 spec. Gew. = 84,8 Atome Ba J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
19°,5 C.	78,0	63,0	80	404,0	395,0
40	187,5	173,5	99,2	505,0	505,5
60	294,5	283,0			

Lösungen von Jodstrontium.

1,6753 spec. Gew. = 56,7 Atome (96,9) Sr J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	56,0	57,0	40	259,0	248,0
19,5	156,5	141,5			
40	179,5	173,0	80	394,0	394,0
60	284,0	281,5	99,7	507,0	510,0

1,4513 spec. Gew. = 35,2 Atome Sr J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	38,0	31,0	40	215,0	211,5
19,5	119,0	113,0			
40	169,0	170,0	80	387,0	388,0
60	273,0	274,0	99,8	506,0	514,0

1,2342 spec. Gew. = 17,3 Atome (29,6) Sr J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	45,0	36,5	40	186,0	178,0
19,5	104,0	93,5			
40	157,0	156,0	80	372,0	372,0
60	256,0	256,0	99,8	500,0	501,5

1,8783 spec. Gew. = 78,6 Atome Sr J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	51,0	53,5	40	250,0	256,0
19,5	147,0	150,0			
19,5	81,0	79,0	80	395,0	398,0
60	287,5	290,0	99,8	502,0	509,0

2,0607 spec. Gew. = 102,0 Atome (174,3) Sr J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
19°,5 C.	97,0	83,0	80	402,0	396,0
40	198,5	188,0	99,7	500,0	502,5
60	299,0	291,0			

Lösungen von Jodcalcium.

1,2377 spec. Gew. = 20,9 Atome (30,8) Ca J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	29,0	26,0	60	272,0	264,0
19,5	94,0	79,0	80	383,0	379,5
40	175,5	164,0	99,9	505,0	513,5

1,4905 spec. Gew. = 47,0 Atome Ca J.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	3,5	1,0	60	293,0	287,5
19,5	95,0	82,5	80	400,5	400,0
40	192,0	182,0			
40	176,0	159,0	99,8	496,0	499,0

1,6529 spec. Gew. = 65,7 Atome (96,6) Ca J.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	48,5	47,5	40	245,0	249,0
19,5	143,0	144,0			
40	183,0	192,0	80	392,0	406,5
60	285,5	298,0	99,9	505,0	513,0

1,9168 spec. Gew. = 103,0 Atome Ca J [1]).

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	69,5	67,0	40	268,5	270,5
19,5	167,0	166,5			
40	205,0	212,0	80	402,5	414,5
60	303,0	313,0	99,8	506,0	510,0

Die nachfolgende Tabelle enthält die Volumina der Salzlösungen, wie sie sich aus den vorstehenden Angaben berechnen und ist hierbei auch wieder wie früher das Volum bei 19°,5 C. als Einheit angenommen. In dieser Tabelle ist den einzelnen Columnen überschrieben *die Anzahl der wasserfreien Salzatome, welche in den Lösungen neben* 100 *Gewichtstheilen Wasser enthalten ist.*

Li J.

	18,2	38,1	57,8	80,0	116,4
0° C.	0,99533	0,99339	0,99233	0,99170	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00750	1,00846	1,00890	1,00924	1,00946
60	1,01680	1,01788	1,01842	1,01870	1,01885
80	1,02794	1,02848	1,02871	1,02864	1,02839
100	1,04066	1,04009	1,03953	1,03881	1,03799

1) Eine Lösung von dem spec. Gew. 1,9594 enthält 109,6 Atome oder 161,2 Gewichtstheile CaJ, wenn ihre Zusammensetzung auch wieder aus dem gefundenen Gehalte an Jod berechnet wird, und sey hier bemerkt, daſs überhaupt sowohl bei den vorstehenden Lösungen der Jodüre, als auch bei den früher untersuchten Lösungen der Chlorüre, Bromüre und Jodüre der Gehalt dieser Lösungen an wasserfreien Salzatomen aus dem gefundenen Gehalte an Chlor, Brom oder Jod berechnet wurde und daſs, wo in anderer Weise dieser Gehalt bestimmt wurde, dieſs ausdrücklich angegeben ist.

Cd J.

	22,6	46,4
0° C.	0,99461	
19,5	1,00000	1,00000
40	1,00863	1,01027
60	1,01935	1,02198
80	1,03218	1,03523
100	1,04667	1,04995

Zn J.

	18,8	46,6	80,8	109,0	198,4
0° C.	0,99403	0,99053	0,98913	0,98841	0,98736
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00877	1,01157	1,01278	1,01332	1,01392
60	1,01960	1,02461	1,02658	1,02744	1,02815
80	1,03249	1,03914	1,04161	1,04247	1,04269
100	1,04751	1,05522	1,05766	1,05823	1,05756

Mg J.

	18,3	40,0	54,8	78,8	95,7
0° C.	0,99496	0,99310	0,99262	0,99255	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00762	1,00846	1,00859	1,00837	1,00803
60	1,01697	1,01780	1,01772	1,01699	1,01628
80	1,02797	1,02806	1,02753	1,02608	1,02482
100	1,04050	1,03918	1,03794	1,03546	1,03354

Ba J.

	24,4	44,4	64,6	84,8
0° C.	0,99256	0,99062	0,98988	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00940	1,01059	1,01099	1,01114
60	1,01990	1,02154	1,02211	1,02209
80	1,03164	1,03323	1,03357	1,03327
100	1,04450	1,04541	1,04520	1,04435

Sr J.

	17,3	35,2	56,7	78,6	102,0
0° C.	0,99389	0,99166	0,99056	0,99028	
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00854	1,00986	1,01052	1,01052	1,01046
60	1,01866	1,02042	1,02130	1,02115	1,02076
80	1,03037	1,03195	1,03255	1,03205	1,03129
100	1,04340	1,04435	1,04425	1,04314	1,04174

Ca J.

	20,9	47,0	65,7	103,0
0° C.	0,99374	0,99111	0,99035	0,99009
19,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40	1,00854	1,00998	1,01043	1,01034
60	1,01851	1,02043	1,02099	1,02043
80	1,02991	1,03151	1,03187	1,03061
100	1,04273	1,04340	1,04303	1,04082

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle wurden mittelst graphischer Interpolation die Volumina abgeleitet, welche die Salzlösungen zeigen, wenn neben je 100 Gewichtstheilen Wasser die den einzelnen Columnen überschriebene, um eine constante Gröfse wachsende Anzahl von Salzatomen in ihnen enthalten ist, und ist die Einrichtung der folgenden Tabellen ganz die der früheren (Bd. 105, S. 376).

Li J

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99512	184	0,99328	102	0,99226	56	0,99170		
	488		672		774		830		
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	760		852		894		924		942
40	1,00760	92	1,00852	42	1,00894	30	1,00924	18	1,00942
	932		942		952		946		942
60	1,01692	102	1,01794	52	1,01846	24	1,01870	14	1,01884
	1108		1058		1028		994		964
80	1,02800	52	1,02852	22	1,02874	10	1,02864	16	1,02848
	1260		1150		1072		1018		986
100	1,04060	58	1,04002	56	1,03946	64	1,03882	48	1,03834

Mg J

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99478	168	0,99310	52	0,99258	4	0,99254		
	522		690		742		746		
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	770		846		860		834		794
40	1,00770	76	1,00846	14	1,00860	26	1,00834	40	1,00794
	934		934		902		862		816
60	1,01704	76	1,01780	18	1,01762	66	1,01696	86	1,01610
	1094		1026		966		904		840
80	1,02798	8	1,02806	78	1,02728	128	1,02600	150	1,02450
	1242		1112		1014		932		856
100	1,04040	122	1,03918	176	1,03742	210	1,03532	226	1,03306

Zn J

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99380	272	0,99108	122	0,98986	72	0,98914	54	0,98860
	620		892		1014		1086		1140
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	890		1102		1224		1276		1318
40	1,00890	212	1,01102	122	1,01224	52	1,01276	42	1,01318
	1096		1258		1346		1380		1406
60	1,01986	374	1,02360	210	1,02570	86	1,02656	68	1,02724
	1294		1420		1480		1502		1502
80	1,03280	500	1,03780	270	1,04050	108	1,04158	68	1,04226
	1510		1574		1614		1602		1584
100	1,04790	564	1,05354	310	1,05664	96	1,05760	50	1,05810

Cd J

	20		40
0° C.	0,99490		
	510		
19,5	1,00000	0	1,00000
	836		990
40	1,00836	154	1,00990
	1060		1150
60	1,01896	244	1,02140
	1276		1318
80	1,03172	286	1,03458
	1446		1462
100	1,04618	302	1,04920

Ca J

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99390	230	0,99160	106	0,99054	38	0,99016	8	0,99008
	610		840		946		984		992
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	848		970		1034		1056		1040
40	1,00848	122	1,00970	64	1,01034	22	1,01056	16	1,01040
	992		1034		1054		1048		1016
60	1,01840	164	1,02004	84	1,02088	16	1,02104	48	1,02056
	1144		1118		1092		1068		1028
80	1,02984	138	1,03122	58	1,03180	8	1,03172	88	1,03084
	1286		1208		1140		1078		1028
100	1,04270	60	1,04330	10	1,04320	70	1,04250	138	1,04112

Sr J

	20		40		60		80		100
0° C.	0,99340	208	0,99132	84	0,99048	22	0,99026		
	660		868		952		974		
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	880		1008		1054		1052		1046
40	1,00880	128	1,01008	46	1,01054	2	1,01052	6	1,01046
	1022		1062		1078		1062		1034
60	1,01902	168	1,02070	62	1,02132	18	1,02114	34	1,02080
	1168		1146		1116		1086		1056
80	1,03070	146	1,03216	32	1,03248	48	1,03200	64	1,03136
	1290		1226		1160		1106		1052
100	1,04360	82	1,04442	34	1,04408	102	1,04306	118	1,04188

Ba J

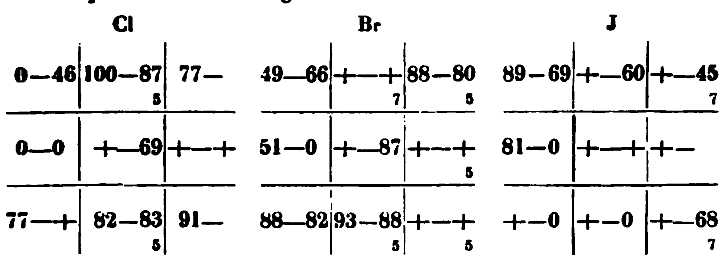
	20		40		60		80
0° C.	0,99318	222	0,99096	96	0,99000		
	682		904		1000		
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000
	900		1042		1094		1112
40	1,00900	142	1,01042	52	1,01094	18	1,01112
	1038		1082		1110		1102
60	1,01938	186	1,02124	80	1,02204	10	1,02214
	1176		1172		1152		1128
80	1,03114	182	1,03296	60	1,03356	14	1,03342
	1304		1232		1180		1116
100	1,04418	110	1,04528	8	1,04536	78	1,04458

Es folgt hiernächst ein Versuch, die Zahlen der vorstehenden und der entsprechenden frühern Tabellen in etwas übersichtlicher Weise zusammenzustellen und werden zu diesem Zwecke mit einander verglichen erstlich die verschiedenen Concentrationsgrade ein und derselben Salzlösung und alsdann zweitens die gleichen Concentrationsgrade verschiedener Salzlösungen. Jener erste Vergleich führt auf die bereits früher (a. a. O.) besprochenen Distanzen gleichen Volums.

Die drei nachfolgenden mit Cl, Br und J überschriebenen Schemata werden das Verhalten der Distanz gleichen Volums bei den neun Chlorüren (Cl) und den entsprechenden Bromüren (Br) und Jodüren (J) veranschaulichen. In jedem dieser drei Schemata sind, wie auch früher, die Salzatome wieder so geordnet, wie in dem gemeinschaftlichen Schema

Li	Na	K
Mg	Zn	Cd
Ca	Sr	Ba

deren positive Atome geordnet sind.



Cl			Br			J		
0—46	$100—87_{5}$	77—	49—66	$+—+_{7}$	$88—80_{5}$	89—69	+—60	$+—45_{7}$
0—0	+—69	+—+	51—0	+—87	$+—+_{5}$	81—0	+—+	+—
77—+	$82—83_{5}$	91—	88—82	$93—88_{5}$	$+—+_{5}$	+—0	+—0	$+—68_{7}$

In jedem der vorstehenden Schemata bezeichnet die vor dem Minuszeichen stehende Zahl die Distanz gleichen Volums für den Fall, dafs die beiden Concentrationsgrade von 20 und 40 Salzatomen, die andere hinter dem Minuszeichen stehende Zahl dagegen dieselbe Distanz für den Fall, dafs die beiden Concentrationsgrade von 80 und 100 Salzatomen mit einander verglichen werden. Die

Zahlen 5 und 7, welche hin und wieder unter den letztern Zahlen stehen, bedeuten, dafs in diesen Fällen nicht die Concentrationsgrade von 80 und 100, sondern nur die von 40 und 60 (5) oder von 60 und 80 (7) Salzatomen mit einander verglichen wurden. Bei den Salzlösungen, wo die Distanz gleichen Volums gröfser ist als 100° — 19°,5, der eine Endpunkt derselben also über 100° liegt, ist diefs durch ein + Zeichen angedeutet.

Wie die Zahlen der vorstehenden Schemata ausweisen, wird bei steigender Concentration die Distanz gleichen Volums in den meisten Fällen kleiner und nur in einigen wenigen Fällen (Li Cl, Ca Cl, Sr Cl und Li Br) wird sie unter denselben Verhältnissen gröfser. Die letztgenannten vier Salzatome gehören den relativ leichtern an und ist es nicht schwer zu verfolgen, wie sie durch Substitution von Br oder J an Stelle von Cl in die Kategorie der relativ schwereren Salzatome übergehen. Da Substitution schwererer Atome derselben Triade schon in manchen Fällen einen qualitativ gleichen Effect bedingte wie gesteigerte Concentration, so möchte die Annahme wohl nicht unwahrscheinlich seyn, dafs die einfachen Verhältnisse in den Lösungen der relativ leichtern Salzatome durch die überwiegende Wassermenge nur gestört sind und durch eine nur hinreichend gesteigerte Concentration erst deutlich hervortreten.

Der zweite Vergleich, welcher die Ausdehnung der bei 19°,5 C. gleichen Volumina verschiedener Salzlösungen für gleiche Temperaturabstände betrifft, läfst sich mit Hülfe der nächstfolgenden Tabelle leicht anstellen.

20	40	60	80	100 Atome
Zn Cl	Zn Br	Zn J	Zn J	Zn J
Zn Br	Zn Cl	Zn Br	Zn Br	Zn Br
Zn J	Zn J	Zn Cl	Zn Cl	Zn Cl
Cd J	Cd J	Cd Br	Cd Cl	Cd Cl
Na J	Cd Br	Cd Cl	Na J	Na J
Cd Br	Cd Cl	Na J	Na Br	Sr J
Cd Cl	Na J	Ba J	Ba J	Ca J
Ba J	Ba J	K J	K J	Ca Br
K J	K J	Na Br	Sr J	Li J
Sr J	Sr J	Sr J	Ca J	Ca Cl
Na Br	Na Br	Ca J	Ca Br	Mg J
Ca J	Ca J	Ba Br	Li J	Li Br
Na Cl	Na Cl	Na Cl	Ca Cl	Mg Br
K Br	Ba Br	K Br	Mg J	Li Cl
Ba Br	K Br	Sr Br	Li Br	Mg Cl
Sr Br	Sr Br	Li J	Mg Br	
K Cl	Ba Cl	Ca Br	Li Cl	
Ba Cl	Li J	Sr Cl	Mg Cl	
Li J	K Cl	Mg J		
Mg J	Ca Br	Ca Cl		
Sr Cl	Mg J	Li Br		
Ca Br	Sr Cl	Mg Br		
Ca Cl	Ca Cl	Mg Cl		
Li Br	Li Br	Li Cl		
Mg Br	Mg Br			
Mg Cl	Mg Cl			
Li Cl	Li Cl			

Die vorstehende Tabelle enthält in fünf verschiedenen Columnen eine Darstellung der Aufeinanderfolge, welche die bei 19°,5 C. gleichen Volumina der überschriebenen fünf verschiedenen Concentrationsgrade hinsichtlich ihrer Gröſse bei 100° C. zeigen. Es ist auch hier nicht zu verkennen, daſs die Verhältnisse bei den niedern Concentrationsgraden weniger einfach sind als bei den höhern, bei welch letztern zunächst ein jedes Jodür ein gröſseres Volum hat als das entsprechende Bromür und dieses wieder ein gröſseres Volum als das entsprechende Chlorür, wo ferner das Volum des schwereren Seitengliedes einer jeden Triade gröſser ist als das des leichtern Seitengliedes (K gröſser als Li oder Cd gröſser als Mg oder Ba gröſser als Ca und zwar ebensowohl in Verbindung mit Cl, als auch mit Br oder J), wo ferner auch die homologen Seitenglieder der Seitentriaden hinsichtlich ihres Volums dieselbe Aufeinanderfolge zeigen wie hinsichtlich ihres Gewichts (Ca gröſser

als Li und Ba gröfser als K und zwar ebensowohl in Verbindung mit Cl als auch mit Br oder J) und wo endlich nur noch die Mittelglieder in Folge der Modification der mittlern Eigenschaft nicht immer zwischen ihren Seitengliedern liegen; aber auch selbst hier beobachtet man für die höheren Concentrationsgrade einfachere Verhältnisse als für die niederen.

Aus den Werthen der vorstehenden Tabellen berechnen sich die Volumina, welche die Salzlösungen bei den verschiedenen Temperaturen einnehmen, *wenn bei jeder dieser Temperaturen das Volum des lösenden Wassers als* 100 *angenommen wird,* wie folgt:

Atome Li J

	20	40	60	80	100
0° C.	106,88	113,88	121,00	128,12	
19,5	107,24	114,48	121,76	129,00	136,20
40	107,40	114,76	122,10	129,40	136,64
60	107,40—	114,78—	122,14—	129,42—	136,68—
80	107,32	114,62	121,94	129,18	136,36
100	107,14	114,32	121,52	128,66	135,78

Atome Mg J

	20	40	60	80	100
0° C.	104,92	110,42	116,24	122,20	
19,5	105,32	111,02	116,94	122,94	129,00
40	105,48	111,28	117,22—	123,22—	129,24—
60	105,50—	111,30—	117,20	123,14	129,10
80	105,40	111,10	116,94	122,80	128,66
100	105,20	110,78	116,48	122,20	127,96

Atome Zn J

	20	40	60	80	100
0° C.	105,20	111,58	118,74	126,16	133,62
19,5	105,70	112,42	119,78	127,36	134,96
40	105,99	112,97	120,51	128,20	135,90
60	106,17	113,34	121,00	128,76	136,54
80	106,27	113,58	121,33	129,14	136,94
100	106,35	113,72	121,52	129,32	137,10

Atome CdJ

	20	40
0° C.	106,42	
19,5	106,80	113,82
40	107,04	114,24
60	107,18	114,50
80	107,26	114,64
100	107,28	114,66

Atome CaJ

	20	40	60	80	100
0° C.	104,92	110,42	116,26	122,36	128,70
19,5	105,40	111,20	117,20	123,40	129,80
40	105,64	111,60	117,70	123,94	130,36
60	105,72—	111,72—	117,84—	124,10—	130,46—
80	105,66	111,64	117,72	123,94	130,26
100	105,52	111,40	117,40	123,52	129,76

Atome SrJ

	20	40	60	80	100
0° C.	105,36	111,32	117,64	124,32	
19,5	105,90	112,12	118,60	125,36	132,40
40	106,18	112,56	119,12	125,90	132,98
60	106,28—	112,72—	119,30—	126,08—	133,12—
80	106,26	112,66	119,20	125,94	132,94
100	106,12	112,44	118,90	125,54	132,44

Atome BaJ

	20	40	60	80
0° C.	106,02	112,60	119,52	
19,5	106,58	113,46	120,54	128,00
40	106,88	113,94	121,12	128,64
60	107,00—	114,12—	121,34—	128,86—
80	106,98	114,10	121,28	128,78
100	106,86	113,88	120,98	128,38

Um die Zahlen der vorstehenden und der entsprechenden frühern Tabellen etwas besser übersehen zu können, sind dieselben für den Concentrationsgrad von 40 Salzatomen in *Figur 1 und 2* Tafel I graphisch dargestellt.

und zwar so, dafs die Temperaturen durch Abscissen und die diesen entsprechenden Volumina durch Ordinaten ausgedrückt sind.

Die Salzlösungen, deren relative Volumina hinsichtlich ihrer Aufeinanderfolge diese beiden Figuren darstellen, werden erhalten, wenn das neben einer Curve stehende positive Atom mit dem darüberstehenden und der ganzen verticalen Columne gemeinschaftlichen negativen Atome verbunden wird. Die Temperaturen, bei welchen die Maxima der Volumina und die Kreuzungspunkte zweier Curven liegen, sind ebendaselbst angegeben und sind diese Zahlen das Ergebnifs der graphischen Interpolation. Es wurde ferner darauf Rücksicht genommen, dafs der Anfangs- und Endpunkt einer jeden Curve hinsichtlich der relativen Lage den Zahlen der vorstehenden Tabellen entspricht, wohingegen der relative Abstand der einzelnen Curven, so lange diese nicht sich bedeutend nähern oder sich kreuzen, unberücksichtigt geblieben ist, da dieser Gegenstand hier weniger in Betracht kommt.

Eine Erscheinung, welche die Figuren 1 und 2 zunächst beobachten lassen, ist wohl die, dafs von den 27 verschiedenen Salzlösungen nicht weniger als 21 innerhalb der engen Gränzen von 0° bis 100° ein Maximum des Volums darbieten, und dafs selbst bei den übrigen 6 Salzlösungen dieses Maximum nur um etwas über 100° liegen kann. Diese Maxima des Volums zeigen, obgleich in ein so enges Temperaturintervall zusammengedrängt, nichtsdestoweniger eine auffallend regelmäfsige relative Lage, wenigstens so lange man nur die Seitenglieder ein und derselben Triade oder die homologen Seitenglieder der beiden Seitentriaden mit einander vergleicht. In all diesen Fällen hat nämlich *die* Salzlösung ihr Maximum des Volums bei der höhern Temperatur, deren Salzatom das gröfsere Gewicht hat. Bei den Lösungen der Mittelglieder liegt in Folge der Modification der mittlern Eigenschaft das Maximum des Volums in einigen Fällen zwischen denen der zugehörigen Seitenglieder, wohingegen es in anderen Fällen diese Gränzen nach einer

Seite hin überschreitet, so zwar, dafs bei den Lösungen der Mittelglieder die Temperatur höher noch ist als bei denen der zugehörigen schwereren Seitenglieder. Fälle der ersten Art bilden die Mittelglieder LiBr, NaBr, KBr, MgBr, CaBr, SrBr, BaBr [1]) und SrCl, SrBr, SrJ. Fälle der zweiten Art bilden die Mittelglieder NaCl, NaBr, NaJ und ZnCl, ZnBr, ZnJ, CdCl, CdBr, CdJ. Die Uebergänge bilden MgCl, MgBr, MgJ. Der Verlauf, den die Modification der mittleren Eigenschaft nimmt, ist also sehr regelmäfsig und wie schon in verschiedenen anderen Fällen (Bd. 105, S. 383), so erscheint sie auch hier wieder bei der Triade Na gröfser als bei der conjugirten Triade Sr.

Je nach der Lage, welche die Maxima des Volums einnehmen, ändert sich auch das Verhältnifs der relativen Volumina, welche ein und dieselbe Salzlösung bei den Gränztemperaturen 0° und 100° C. einnimmt. Liegt das Maximum des Volums ziemlich in der Mitte dieses Temperaturintervalls, so sind die Volumina bei 0° und 100° auch wenig verschieden, liegt es unter 50°, so ist bei 0° das gröfsere und liegt es über 50°, so ist bei 100° das gröfsere Volum. Hinsichtlich ihres Verlaufs würden also die einzelnen Curven, wenn nur hinreichend weit verfolgt, ein im Allgemeinen nur wenig verschiedenes Ansehen darbieten und sind es also hauptsächlich wohl nur die vorerwähnte verschiedene Lage der Maxima und die weiter unten noch zu behandelnde verschiedene Lage der Curven selbst, welche mit einander vereint die so verschiedenen Erscheinungen der Figuren 1 und 2 hervorrufen.

Die nächstfolgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Temperaturen, bei welchen das Maximum des Volums liegt für den Concentrationsgrad 20 und für den höchsten beobachteten Concentrationsgrad, welch letzterer aus den Zusammenstellungen zu ersehen ist. Nur die beiden äufsersten Concentrationsgrade sind hier berücksichtigt, weil

1) Die beiden noch übrigen Mittelglieder dieser Reihe ZnBr und CdBr gehören wahrscheinlich auch hierher.

die Temperaturen der Maxima bei steigénder Concentration sich so wenig ändern, dafs die Unterschiede dieser beiden Temperaturen nur in einigen wenigen Fällen die Gränzen der Interpolationsfehler überschreiten.

Temperatur der Maxima. (Curven des Volums.)

LiCl	NaCl	KCl	LiBr	NaBr	KBr	LiJ	NaJ	KJ
30—29	57—57	50—50	37—36	64—64	57—54	54—52	80—74	70—64
MgCl	ZnCl	CdCl	MgBr	ZnBr	CdBr	MgJ	ZnJ	CdJ
35—30			40—34			54—40		
CaCl	SrCl	BaCl	CaBr	SrBr	BaBr	CaJ	SrJ	BaJ
48—50	50—50	55—55	52—53	56—55	59—58	62—57	66—59	70—65

Aus diesen Zahlen ist schon zu ersehen, dafs die Aenderungen, welche die Temperaturen dieser Maxima durch Aenderungen der Concentration erleiden, der Art gleichmäfsig sind, dafs die relative Lage dieser Maxima bei verschiedenen Concentrationsgraden nicht wesentlich verschieden ist von derjenigen, welche die Figuren 1 und 2 darstellen.

Wie nun weiter aus denselben Figuren ersichtlich ist, so verlaufen innerhalb des Temperaturintervalls 0° bis 100° ebensowohl die Curven der Seitenglieder ein und derselben Triade als auch die der homologen Glieder der conjugirten Seitentriaden ganz getrennt nebeneinander und wo eine Kreuzung zweier Curven beobachtet wird, ist eine derselben immer die eines Mittelgliedes. Bei den Seitengliedern ein und derselben Triade entspricht die Curve des gröfseren Volums *der* Curve, welche ihr Maximum bei der höhern Temperatur hat, wogegen bei den homologen Seitengliedern der Seitentriaden der entgegengesetzte Fall stattfindet. Die Curven der Mittelglieder liegen auch wieder in Folge der Modification der mittleren Eigenschaft bald zwischen denen der zugehörigen Seitenglieder, bald überschreiten sie diese Gränzen und lassen sich in den beiden Figuren die allmählichen Uebergänge deutlich verfolgen. Fälle der ersten Art bilden auch wieder die sämmtlichen Bromüre, deren Curven, wie aus den Zahlen der *vorstehenden* Tabellen ersichtlich ist, stets zwischen denen

der entsprechenden Chlorüre und Jodüre verlaufen. Es gehören dahin ferner auch wieder die drei Mittelglieder Sr Cl, Sr Br, Sr J. Die Kreuzungspunkte, welche die Uebergänge zu den Fällen der anderen Art bilden, finden sich hauptsächlich nur in der Columne der Bromüre, wohingegen die beiden anderen Columnen Cl und J nur einen einzigen Kreuzungspunkt aufzuweisen haben. Die Lage der Kreuzungspunkte ist indefs, verschieden von der Lage der Maxima, je nach der Concentration sehr verschieden. So schwankt, wie mich wenigstens die graphische Interpolation belehrt hat, die Lage der Maxima bei veränderter Concentration meist innerhalb sehr enger Gränzen und nur einige wenige Fälle (Mg Cl, Mg Br, Mg J, Na J, K J) berechtigen zu dem Schlusse, dafs die Temperatur, bei welcher das Maximum des Volums liegt, mit steigender Concentration abnimmt. Die Lage der Kreuzungspunkte dagegen schwankt schon so bedeutend, dafs es nur geringer Concentrationsunterschiede bedarf, um den Figuren 1 und 2 ein ganz anderes Ansehen zu verleihen. Die Schwankungen sind indefs sehr regelmäfsig, wie diefs die folgende Zusammenstellung zeigen wird.

Temperatur der Kreuzungspunkte. (Curven des Volums.)

	20	40	60	80 Salzatome
(Li Na) Cl	16	—		
(Li Na) Br	60	48	35	20
(Li Na) J	9	—		
(Mg Zn) Br	48	0	—	
(Mg Ca) J	0	0	—	
(Sr Zn) Cl	37	—		
(Sr Zn) Br	90	55	20	
(Sr Zn) J	78	—		
(Ba Cd) Br	95	99	+	

In den vier verschiedenen Columnen der vorstehenden Tabelle, welche den vier verschiedenen Concentrationsgraden von 20, 40, 60 und 80 Salzatomen entsprechen, sind die Temperaturgrade zusammengestellt, bei welchen die Kreuzungspunkte je zweier nebenstehender Curven beobachtet

werden. Wo diese unter 0° liegen, ist es durch — und wo sie über 100° liegen, ist es durch + angedeutet. Die vorstehende Tabelle enthält die sämmtlichen wesentlichen Kreuzungspunkte [1]), welche bisher beobachtet wurden und ist es wohl bemerkenswerth, dafs von diesen neun Kreuzungspunkten nicht weniger als acht mit steigender Concentration in niedrigere Temperaturen fortrücken und, einmal unter 0° angelangt, nicht wieder über 0° erscheinen, soweit wenigstens die Beobachtungen reichen. Nur der einzige Kreuzungspunkt der beiden Curven CdBr und BaBr macht eine Ausnahme von dieser Regel, indem er mit steigender Concentration in höhere Temperaturen fortrückt, bis er endlich über 100° der Beobachtung sich entzieht. Eine andere Erscheinung, welche in der vorstehenden Tabelle ebenfalls, wenn auch nicht so häufig wie die vorhergenannte, sich wiederholt, ist die, dafs der Kreuzungspunkt zweier Bromüre bei einer höhern Temperatur liegt, als der der entsprechenden Chlorüre oder Jodüre. Welche Lage indefs die beiden letztern zu einander einnehmen und wie überhaupt das Fortrücken der Kreuzungspunkte vor sich geht, bleibt einstweilen noch unentschieden.

Wie schon oben für den Concentrationsgrad von 40 Salzatomen hervorgehoben wurde und wie es ferner in der vorstehenden Tabelle auch für alle anderen bisher untersuchten Concentrationsgrade beobachtet wird, ist es stets die Curve des Mittelgliedes, welche, bald mit der des leichtern (1) bald mit der des schwereren (2) Seitengliedes sich kreuzend, die hauptsächlichsten Unterschiede der in den Figuren 1 und 2 zusammengestellten Erscheinungen bedingt.

Von der Ansicht ausgehend, dafs die Mittelglieder das Resultat einer innigen chemischen Verbindung der halbirten Seitenglieder sind, ist es, wie bei jeder chemischen Verbindung, so auch hier die Modification der mittleren Eigen-

1) Wesentliche Kreuzungspunkte sind, wie auch schon früher hervorgehoben wurde, diejenigen, welche die Curven der Glieder ein und derselben Triade oder auch die Curven der homologen Glieder conjugirter Triaden bilden.

schaft, welche die relative Lage der Curven der Mittelglieder bestimmt und zwischen diesen und denen der zugehörigen Seitenglieder einen natürlichen Zusammenhang herstellt.

Die Werthe der Modification des mittlern Volums $\left(\frac{k-m}{k}\right)$, welche sich aus den vorstehenden und den entsprechenden frühern Zahlen berechnen, sind für die verschiedenen Concentrationsgrade und Temperaturen in den nächstfolgenden Tabellen zusammengestellt:

I.

$k = \mathrm{Li}\left(\frac{\mathrm{Cl}+\mathrm{J}}{2}\right)$ und $m = \mathrm{Li\,\underline{Br}}$

	20	40	60	80	100 Atome.
0° C.	−0,0010	−0,0014	−0,0016		
19,5	8	10	12	−0,0013	−0,0016
40	5	5	8	8	14
60	3	2	3	4	9
80	1	+0,0002	+0,0001	1	9
100	+0,0001	4	4	+0,0003	4

	$k = \mathrm{Mg}\left(\frac{\mathrm{Cl}+\mathrm{J}}{2}\right)$ $m = \mathrm{Mg\,\underline{Br}}$	$k = \mathrm{Zn}\left(\frac{\mathrm{Cl}+\mathrm{J}}{2}\right)$ $m = \mathrm{Zn\,\underline{Br}}$	$k = \mathrm{Cd}\left(\frac{\mathrm{Cl}+\mathrm{J}}{2}\right)$ $m = \mathrm{Cd\,\underline{Br}}$	
0° C.	− 0,0001	+ 0,0063	+ 0,0026	(20) [1]
19,5	+ 0,0002	68	23	
40	3	70	20	
60	7	70	21	
80	9	68	22	
100	11	63	22	
0° C.	+ 0,0004	+ 0,0100		
19,5	7	102	+ 0,0034	(40)
40	11	101	33	
60	14	100	32	
80	17	97	34	
100	21	93	35	

1) Die in Klammern befindlichen Zahlen bezeichnen den Concentrationsgrad der Salzlösungen, die Anzahl der Salzatome also, welche in den Lösungen neben *100* Gewichtstheilen Wasser enthalten sind.

0° C.	+ 0,0001	+ 0,0135 (60)
19,5	4	136
40	6	136
60	10	136
80	13	134
100	16	132

0° C.	+ 0,0003	+ 0,0169 (80)
19,5	4	171
40	8	171
60	10	172
80	13	172
100	15	171

0° C.		+ 0,0189 (100)
19,5	— 0,0001	191
40	+ 0,0002	192
60	4	194
80	6	195
100	8	194

	$k = Ca\left(\frac{Cl+J}{2}\right)$ $m = Ca\,Br$	$k = Sr\left(\frac{Cl+J}{2}\right)$ $m = Sr\,Br$	$k = Ba\left(\frac{Cl+J}{2}\right)$ $m = Ba\,Br$
0° C.	+ 0,0009	+ 0,0015	— 0,0030 (20)
19,5	11	18	27
40	12	20	26
60	14	23	23
80	17	25	22
100	18	25	21
0° C.	+ 0,0022	+ 0,0030	
19,5	26	32	— 0,0055 (40)
40	29	35	51
60	32	38	49
80	34	40	46
100	38	42	45

0° C.	+ 0,0033	
19,5	35	+ 0,0049 (60)
40	38	52
60	40	54
80	42	56
100	45	58

0° C.	+ 0,0044 (80)
19,5	45
40	47
60	49
80	52
100	54

19,5 C.	+ 0,0052 (100)
40	54
60	55
80	59
100	63

II.

	$h = \left(\frac{Li + K}{2}\right) J$	$h = \left(\frac{Mg + Cd}{2}\right) J$	$h = \left(\frac{Ca + Ba}{2}\right) J$
	$m = \underline{Na} J$	$m = \underline{Zn} J$	$m = \underline{Sr} J$
0° C.	+ 0,0106	+ 0,0044	+ 0,0010 (20)
19,5	90	34	8
40	79	24	8
60	69	15	8
80	62	5	6
100	56	— 0,0009	7
0° C.	+ 0,0184		+ 0,0017 (40)
19,5	164	0,0000	19
40	148	— 0,0018	19
60	134	39	18
80	121	63	19
100	111	89	18

0° C.	+ 0,0242		+ 0,0021 (60)
19,5	219		23
40	199		24
60	184		24
80	168		25
100	155		24
19,5	+ 0,0264		+ 0,0027 (80)
40	244		31
60	226		32
80	209		33
100	192		33

III.

	$h = \left(\frac{Li + Ca}{2}\right) J$	$h = \left(\frac{Na + Sr}{2}\right) J$	$h = \left(\frac{K + Ba}{2}\right) J$
	$m = Mg J$	$m = Zn J$	$m = Cd J$
0° C.	+ 0,0093	+ 0,0081	+ 0,0098 (20)
19,5	94	87	112
40	94	89	116
60	99	84	113
80	102	76	105
100	106	58	93
0° C.	+ 0,0154	+ 0,0095	
19,5	161	96	+ 0,0214 (40)
40	168	90	217
60	172	76	209
80	179	55	195
100	184	28	176
0° C.	+ 0,0201	+ 0,0074 (60)	
19,5	213	73	
40	224	61	
60	233	41	
80	241	12	
100	249	— 0,0021	

0° C.	+ 0,0243	+ 0,0054	(80)
19,5	258	48	
40	272	32	
60	286	9	
80	297	— 0,0024	
100	309	61	
19°,5 C.	+ 0,0301	+ 0,0035	(100)
40	319	16	
60	335	— 0,0012	
80	349	46	
100	362	86	

Um auch die Zahlen der vorstehenden und der entsprechenden frühern Tabellen etwas besser übersehen zu können, sind dieselben auch wieder für den Concentrationsgrad von 40 Salzatomen in Fig. 6 graphisch dargestellt und zwar so, daſs die Temperaturen durch Abscissen und die diesen entsprechenden Modificationen durch Ordinaten ausgedrückt sind. Die einzelnen Curven sind bezeichnet bloſs durch die aus der Vereinigung der halbirten Seitenglieder resultirenden Mittelglieder. Wie aus dieser Fig. 6 ersichtlich ist, sind auch hier wieder Verlauf und relative Lage der einzelnen Curven äuſserst mannigfach; bald nimmt die Modification des mittlern Volums mit steigender Temperatur fortwährend zu, bald nimmt sie fortwährend ab, bald erreicht sie zwischen 0° und 100° ein Maximum oder Minimum. Es sind indeſs auch hier wieder diese Unterschiede dadurch bedingt, daſs die Modification der mittlern Eigenschaft, im Allgemeinen ziemlich gleich verlaufend, ihre Maxima und Minima in den einzelnen Fällen bei verschiedenen Temperaturen zeigt. Dieser Schluſs, wobin schon der erste flüchtige Anblick der Fig. 6 führt, wird noch mehr gerechtfertigt erscheinen, wenn man, wie es in den drei Figuren (Fig. 3, 4, 5, Taf. I) geschehen, die Fig. 6 zergliedert, so daſs immer nur die drei vergleichbaren Curven zusammengestellt werden, wie weiter oben auch die Curven der Volumina miteinander verglichen wurden. In diesen

Figuren ist auf den relativen Abstand der einzelnen Curven keine Rücksicht genommen, da dieser aus Fig. 6 zu ersehen ist, sondern blofs auf deren relative Lage zueinander und zur Abscissenaxe sowie auf die relative Lage der Maxima und der Kreuzungspunkte, welche letztere in Temperaturen angegeben sind. Den drei Figuren 3, 4, 5 Taf. I entsprechen die drei frühern (Bd. 104, S. 145 u. f.) Schemata I, II und III und sind, wie dort, so auch hier nur die aus der Vereinigung der halbirten Seitenglieder resultirenden Mittelglieder angeführt. Die Bezeichnungsweise der einzelnen Curven ist wieder die obige.

Aus den Zusammenstellungen Fig. 3, 4, 5, Taf. I ist leicht zu ersehen, wie die einzelnen in gleicher horizontaler Reihe nebeneinander stehenden Figuren in einander übergehen und sind in dieser Hinsicht namentlich die beiden ersten Reihen hervorzuheben, welche sich durch eine grofse Einfachheit vor den übrigen auszeichnen. In beiden folgen die entsprechenden Kreuzungspunkte in gleicher Weise aufeinander, so zwar, dafs die Kreuzungspunkte der Chlorüre bei der niedrigsten, die der Jodüre bei der nächstfolgenden, die der Bromüre bei der höchsten Temperatur liegen und eine nur wenig verschiedene Verschiebung der einzelnen Curven hinreicht, um aus der ersten Figur einer jeden Reihe die beiden nebenstehenden herzuleiten. Etwas verschiedener schon, als in den beiden vorhergehenden, erscheint die Verschiebung der einzelnen Curven in der dritten Reihe, wo nämlich der Kreuzungspunkt $\overline{Zn}$ (Cl J) von den entsprechenden der beiden nebenstehenden Figuren schon durch ein Intervall von mehr als 100° getrennt ist. Auch die Figuren der vierten Reihe möchten einander wohl näher stehen, als es auf den ersten Blick hin wohl scheint, denn bei der so grofsen Aehnlichkeit, welche zwischen den beiden letzten Figuren dieser Reihe sowohl hinsichtlich der Lage entsprechender Kreuzungspunkte, als auch hinsichtlich der Maxima entsprechender Curven beobachtet wird, ist es nicht unwahrscheinlich, dafs auch die Curven Cl und Br dieser beiden Figuren unter 0° sich kreuzen und somit die in der

ersten Figur dieser Reihe beobachtete Aufeinanderfolge herstellen werden. In den Figuren der fünften Reihe sind es nur die Curven des schwersten und des leichtesten Atoms, welche, von der ersten zur zweiten und dritten Figur fortschreitend, ihre Aufeinanderfolge wechseln. In den Figuren der sechsten Reihe endlich sind es wieder dieselben Curven, die des schwersten und des leichtesten Atoms, welche ihre Aufeinanderfolge wechseln, es geht ferner dieser Wechsel auch wieder genau in derselben Weise vor sich, wie in der fünften Reihe und beide Reihen unterscheidet hauptsächlich nur die relative Lage der Curve des mittleren Atoms.

Auch in den Figuren 3, 4, 5 ändern, gleichwie in denen des Volums, ebensowohl die Maxima, als auch die Kreuzungspunkte ihre relative Lage, wenn die Concentration der Salzlösungen eine andere wird. Die nächstfolgende Tabelle enthält zunächst eine Zusammenstellung der Temperaturgrade, bei welchen die zwischen 0 und 100° liegenden Maxima beobachtet werden, wenn der Concentrationsgrad von 20 zu 20 Salzatomen zunimmt.

Temperaturen der Maxima. (Curven der Modification.)

	20	40	60	80	100 Salzatome
ZnBr	50	22	40	70	80
ZnBr	10	—			
ZnJ	40	13	—		
CdBr	22	12			
CdJ	41	37			

In dem ersten der fünf vorstehenden Fälle nehmen bei stetig gesteigerter Concentration die Temperaturen, bei denen das Maximum der Modification liegt, anfänglich ab, erreichen ein Minimum und nehmen darauf wieder zu. Auch in den vier übrigen Fällen nehmen diese Temperaturen anfänglich ab, ohne daſs indeſs bisher das Minimum erreicht

wurde, sey es nun, weil dieses unter 0° liegt (—), oder weil in Folge der Löslichkeitsverhältnisse der Concentrationsgrad nicht weiter gesteigert werden konnte.

Wie nun ferner die Temperaturen, bei welchen die Kreuzungspunkte liegen, sich ändern, wenn der Concentrationsgrad der Salzlösungen ebenfalls von 20 zu 20 Salzatomen zunimmt, wird die nächstfolgende Tabelle zeigen.

Temperaturen der Kreuzungspunkte. (Curven der Modification.)

	20	40	60 Salzatome
(Zn Sr) Cl	24	—	
(Zn Sr) Br	72	18	—
(Zn Sr) J	76	0	
(Cd Mg) Cl	63	63	
(Cd Mg) Br	94	100	+
(Cd Mg) J	84	94	
(Zn Mg) Br	56	—	
Zn (Cl J)	9	0	
Zn (Cl J)	16	18	48
Zn (Br J)	90	+	
Cd (Cl J)	71	75	
(Cd K) Br	38	37	

Unter den vorstehenden Fällen befinden sich ebensowohl solche, wo bei stetig gesteigerter Concentration die Temperaturen, bei denen die Kreuzungspunkte liegen, abnehmen, als auch solche, wo sie zunehmen. Minima wurden zwar bisher noch nicht mit Bestimmtheit beobachtet, allein es ist nicht unwahrscheinlich, daſs solche dort wohl zu finden sind, wo die Temperaturen der Kreuzungspunkte für zwei aufeinander folgende Concentrationsgrade nur wenig oder gar nicht verschieden sind wie z. B. in dem vierten, neunten, *eilften und* zwölften der vorstehenden Fälle.

Neben den Punkten, wo die Curven der Modification ein Maximum erreichen und denen, wo zwei solche Curven sich kreuzen, tritt noch eine dritte nicht weniger bemerkenswerthe Art von Punkten auf, die nämlich, wo die Curven der Modification die Linie des arithmetischen Mittels schneiden. Die Temperaturen, bei denen dieses vor sich geht, sind ebenfalls wieder verschieden je nach dem verschiedenen Concentrationsgrade der Salzlösungen, wie diefs die nächstfolgende Tabelle ausweist.

Temperaturen des arithmetischen Mittels.

	20	40	60	80	100 Salzatome
$\underline{Zn}\,Cl$	41	8	—		
$\underline{Zn}\,Br$	+	69	43		
$\underline{Zn}\,J$	88	20			
$\underline{\underline{Zn}}\,Cl$	90	79	77		
$\underline{\underline{Zn}}\,J$	+	+	88	66	52
$Li\,\underline{Br}$	90	68	74	84	+
$Mg\,\underline{Br}$	6	—	—	—	27

Den vorstehenden Zahlen zufolge nehmen also auch die Temperaturen des arithmetischen Mittels bei stetig gesteigerter Concentration anfänglich ab, erreichen ein Minimum und nehmen darauf wieder zu.

Minima der Modification wurden bisher, mit einiger Bestimmtheit wenigstens, erst in einem einzigen Falle ($Cd\,\underline{Br}$) beobachtet und können demnach diese Minima der Modification, wenn sie auch in den meisten Fällen unter der Linie des arithmetischen Mittels liegen werden, doch auch in einzelnen Fällen über derselben liegen.

Um die Zahlen der drei letzten Tabellen, so wie die der beiden frühern, welche die Maxima und die Kreuzungspunkte der Curven des Volums betreffen, leicht übersehen zu können, sind dieselben in vier verschiedenen Figuren graphisch dargestellt und zwar so, dafs die Concentrations-

grade durch Ordinaten und die Temperaturen, bei welchen für diese Concentrationsgrade die Volumina oder die Modificationen ihr Maximum erreichen und wo letztere Null sind oder wo die Kreuzungspunkte liegen, durch Abscissen ausgedrückt sind.

Die Curven des gröfsten Volums liegen in der beigegebenen Fig. 7 Taf. I der Deutlichkeit wegen nebeneinander und bilden drei getrennte Gruppen, die der Chlorüre, der Bromüre und der Jodüre; in der Wirklichkeit liegen diese drei Gruppen aufeinander und zwar so, dafs jedes Bromür rechts von dem entsprechenden Chlorür und jedes Jodür wieder rechts von dem entsprechenden Bromür liegt. Die Verschiebung, welche die einzelnen Curven erleiden, wenn Cl durch Br oder dieses durch J substituirt wird, mufs demnach wohl eine ziemlich gleichmäfsige seyn. Eine so regelmäfsige Aufeinanderfolge dreier zusammengehöriger Curven, wie die vorgenannte, wird bei den Curven der einzelnen Gruppen nur in zwei Fällen (Ca Sr Ba und Li Mg Ca) beobachtet und deutet der letzte dieser beiden Fälle, selbst wenn auch der Verlauf der einzelnen Curven nicht ganz richtig seyn sollte, doch ziemlich bestimmt darauf hin, dafs eine solche regelmäfsige Aufeinanderfolge der einzelnen Curven nur innerhalb bestimmter Concentrationsgrade beobachtet wird. Neben den beiden Curven Li und Mg können einstweilen keine andere zusammengehörige Curven angeführt werden, deren Kreuzungspunkte mit derselben Bestimmtheit sich innerhalb der bisher behandelten Concentrationsgrade beobachten lassen und was weiter oben über die relative Lage der Maxima des Volums für den Concentrationsgrad von 40 Salzatomen hervorgehoben wurde, gilt also auch, den einen Fall abgerechnet, für alle übrigen bisher beobachteten Concentrationsgrade.

Die Curven gleichen Volums unterscheiden sich, wie aus der beigegebenen Fig. 8 Taf. I ersichtlich ist, in Fällen, wo drei und selbst vier Punkte beobachtet sind, nur wenig von der geraden Linie. Von den vielen möglichen Curven gleichen Volums sind es verhältnifsmäfsig nur wenige, welche

in das Beobachtungsintervall hineinfallen und unterscheiden sich also in dieser Hinsicht die Curven gleichen Volums schon wesentlich von denen des gröfsten Volums. Ein zweiter nicht weniger auffallender Unterschied ist wohl der, dafs die Curven gleichen Volums eine so sehr verschiedene Lage zu den Coordinatenaxen einnehmen, während die sämmtlichen bisher beobachteten Curven des gröfsten Volums der Ordinatenaxe mehr oder weniger parallel laufen. Obgleich nun auch die Curven gleichen Volums durch ein weites Intervall hindurch vertheilt sind, so sind doch die wenigen, deren Verlauf bisher einigermafsen verfolgt wurde, nicht ganz ohne Interesse. Es ist hierbei zunächst hervorzuheben, dafs die Curven gleichen Volums in zwei verschiedene Klassen sich gruppiren, je nachdem die Kreuzungspunkte, aus denen sie entstanden, verschieden sind. Entweder sind nämlich die Kreuzungspunkte der Art, dafs bei der nächst höhern Temperatur die Lösung des *schwereren* Salzatoms das gröfsere Volum hat, oder sie sind der Art, dafs bei der nächst höhern Temperatur die Lösung des *leichtern* Salzatoms das gröfsere Volum hat [1]). Unter den Curven der ersten Art sind zunächst hervorzuheben die drei Curven (Li Na) Cl und (Li Na) Br und (Li Na) J; unter denen der zweiten Art die drei Curven (Sr Zn) Cl und (Sr Zn) Br und (Sr Zn) J. Jene drei Curven und diese haben unter sich einen so auffallend ähnlichen Verlauf, dafs die Beobachtungsgränzen nur wenig erweitert zu werden brauchen, damit beide Curvensysteme hinsichtlich der Aufeinanderfolge der einzelnen Curven sich nicht von einander unterscheiden. Eine Curve der ersten Art ist ferner die Curve (Mg Zn) Br. Diese entspricht der Curve (Li Na) Br und ist wohl nicht daran zu zweifeln, dafs auch hier wieder die Curven Cl und J links von der Curve Br zu suchen sind. Was für

1) Um auch schon durch die Bezeichnungsweise der einzelnen Curven anzudeuten, welcher von diesen beiden Klassen sie angehören, so nimmt von den beiden eine Curve bezeichnenden Salzatomen die erste Stelle immer dasjenige ein, dessen Lösung bei der nächst höhern Temperatur das kleinere Volum hat.

diese Ansicht auch noch spricht, ist wohl der Umstand, dafs die Curven Cl und J, lägen sie rechts von der Curve Br, von dieser durch ein Intervall getrennt seyn müfsten, welches bei weitem gröfser ist, als eines der bisher beobachteten.

Die Curven der gröfsten Modification sind gemeinschaftlich mit denen des arithmetischen Mittels in ein und derselben Fig. 9 Taf. I dargestellt und zwar jene durch gröbere, diese durch feinere Linien, so dafs beide leicht zu unterscheiden sind. Unter ihnen sind es namentlich drei (Mg Br, Zn Br und Li Br), welche in einem verhältnifsmäfsig engen Raume ein deutliches Bild liefern von dem Verlaufe, den auch wohl die übrigen Curven in mehr oder weniger weiten Räumen nehmen werden.

Was nun die einzelnen Curven anlangt, so sind zunächst die Curven der gröfsten Modification, obgleich deren nur wenige in das Beobachtungsintervall hineinfallen, sämmtlich gleich bemerkenswerth. Die Curve Zn Br verdient nicht blofs hervorgehoben zu werden wegen ihres so ausgezeichneten Verlaufs, sondern überdiefs auch noch deshalb, weil es gerade nur das Atom Zn, das Mittelatom des Schemas

Li	Na	K
Mg	Zn	Cd
Ca	Sr	Ba

und neben ihm kein anderes Atom dieses Schemas ist, mit welchem verbunden die beiden halbirten Atome Cl und J, zu ihrem Mittelatome Br sich vereinigend, unter den gewöhnlichen obwaltenden Verhältnissen ein Maximum der Modification erreichen. Die andern vier Curven der gröfsten Modification (Zn Br, Zn J, Cd Br, Cd J) bilden eine Gruppe zusammengehöriger Curven, welche sich ebensowohl durch den Parallelismus der Curven entsprechender Bromüre und Jodüre, als auch durch deren gleichmäfsige Aufeinanderfolge auszeichnet. Ob auch die Curven Zn Cl und Cd Cl eine den entsprechenden Bromüren und Jodüren ähnliche Rich-

tung nehmen werden, darüber können die vorliegenden Versuche noch nicht entscheiden. Dafs indefs ebensowohl die Curve Zn Cl links von der Curve Zn Br verläuft, als auch die Curve Cd Cl links von der Curve Cd Br, ist den vorliegenden Erfahrungen zufolge wohl ebenso wahrscheinlich, als auch der andere Schlufs, dafs die Curven Zn Cl und Cd Cl auch unter sich wieder dieselbe Aufeinanderfolge zeigen werden, welche bei den Curven Zn J und Cd J ebensowohl als auch bei den Curven Zn Br und Cd Br beobachtet wird. Von den neun Modificationen des Schemas

Mg Cl	Mg Br	Mg J
Zn Cl	Zn Br	Zn J
Cd Cl	Cd Br	Cd J

sind es also nicht weniger als sechs, deren Curven der gröfsten Modification zwei wesentlich gleiche, an der Gränze des Beobachtungsintervalls sich schneidende, aus je drei Curven bestehende Systeme bilden, wohingegen das dritte System (Mg Cl, Mg Br, Mg J), durch einen weiten Zwischenraum von jenen beiden getrennt, bisher noch nicht aufgefunden wurde. Von den neun Modificationen des dem vorstehenden so ähnlichen Schemas

Na Cl	Na Br	Na J
Zn Cl	Zn Br	Zn J
Sr Cl	Sr Br	Sr J

ist es merkwürdiger Weise keine einzige, deren Curve der gröfsten Modification in das Beobachtungsintervall hineinfällt.

Etwas zahlreicher als die Curven der gröfsten Modification sind die Curven des arithmetischen Mittels und hat von diesen ein jedes der drei vorstehenden Schemata die eine oder andere aufzuweisen. Ein Umstand, welcher hier

sogleich auffällt und lediglich durch die Beschränktheit des Beobachtungsintervalls bedingt wird, ist der, daſs nur in den wenigsten Fällen ein und dieselbe Modification neben ihrer Curve des Maximums auch die des arithmetischen Mittels beobachten läſst. Die beiden in dieser Hinsicht noch ganz allein stehenden Fälle ($\underline{\underline{Zn}}\,Br$ und $\underline{\underline{Zn}}\,J$) verdienen daher um so gröſsere Beachtung, da gerade ein Vergleich der Curven der gröſsten Modification mit den entsprechenden des arithmetischen Mittels die deutlichste Vorstellung von den Aenderungen giebt, welche der wellenförmige Verlauf der Modification durch Aenderungen der Concentration erleidet. Die beiden Curven $\underline{\underline{Zn}}\,J$ sind es namentlich, deren so auffallender Parallelismus darauf hindeutet, daſs das Temperaturintervall zwischen dem Punkte der gröſsten Modification und dem des arithmetischen Mittels nur wenig verschieden seyn kann, selbst wenn auch die Curven der Modification sehr verschiedenen Concentrationsgraden entsprechen. Daſs auch die beiden Curven $\underline{\underline{Zn}}\,Br$, über die bisherigen Beobachtungsgränzen hinaus verfolgt, denselben annähernden Parallelismus zeigen werden, daſs überhaupt die sechs Curven des arithmetischen Mittels $\underline{\underline{Zn}}\,Cl$, $\underline{\underline{Zn}}\,Br$, $\underline{\underline{Zn}}\,J$, $\underline{\underline{Cd}}\,Cl$, $\underline{\underline{Cd}}\,Br$, $\underline{\underline{Cd}}\,J$ nur eine Wiederholung der wesentlichen Erscheinungen liefern werden, welche bereits so eben die entsprechenden sechs Curven der gröſsten Modification beobachten lieſsen, diese Ansicht möchte wohl gar nicht unwahrscheinlich seyn, wenigstens widerspricht ihr keine der in Fig. 6 Taf. I zusammengestellten Thatsachen. Der vorstehend erörterte Fall ist der einzige bisher beobachtete, wo die entsprechenden Curvensysteme der gröſsten Modification und des arithmetischen Mittels so sehr sich nähern, daſs nur ein Zwischenraum von wenigen Graden die nächstliegenden Curven trennt.

Die zweite Gruppe zusammengehöriger Curven bilden die Curven des arithmetischen Mittels $\underline{Zn}\,Cl$, $\underline{Zn}\,Br$, $\underline{Zn}\,J$. Diese drei Curven wiederholen ziemlich getreu alles was auch bei den entsprechenden Curven $\underline{\underline{Zn}}\,Cl$, $\underline{\underline{Zn}}\,Br$, $\underline{\underline{Zn}}\,J$ beobachtet wird. In beiden Fällen laufen nämlich die bei-

den Curven Cl und Br ziemlich parallel nebeneinander, folgen einander in gleicher Weise und werden beide von der dritten Curve J geschnitten. Die drei Curven der gröfsten Modification $\underline{Zn}$ Cl, $\underline{Zn}$ Br, $\underline{Zn}$ J fallen indefs nicht mehr in das Beobachtungsintervall hinein, da sie, worauf auch schon die Curven der Fig. 6 Taf. I hindeuten, links von den Curven der gröfsten Modification $\underline{Zn}$ Cl, $\underline{Zn}$ Br, $\underline{Zn}$ J verlaufen werden, so dafs also auch diese beiden Systeme der Curven der gröfsten Modification in derselben Weise aufeinander folgen, wie die entsprechenden Systeme der Curven des arithmetischen Mittels.

Von den Curven des arithmetischen Mittels, welche der dritten Gruppe angehören, fallen nur zwei (Mg $\underline{Br}$ und Li $\underline{Br}$) in das Beobachtungsintervall hinein. Beider Verlauf ist auffallend ähnlich und überdiefs wenig verschieden von dem Verlaufe der dieser Gruppe gleichfalls angehörenden Curve der gröfsten Modification Zn $\underline{Br}$. Es möchte daher die Annahme, dafs die einzelnen Curven der gröfsten Modification ziemlich parallel neben den entsprechenden des arithmetischen Mittels verlaufen, auch wohl für die Glieder dieser Gruppe nicht so ganz ungegründet seyn.

Die Curven gleicher Modification können füglich in zwei Hauptklassen vertheilt werden, je nachdem nämlich ein und dieselbe Modification sich auf zwei verschiedene Massen (I) oder zwei verschiedene Modificationen sich auf ein und dieselbe Masse (II) vertheilen. Eine jede dieser beiden Hauptklassen kann wieder in zwei Unterabtheilungen zerfallen. Die Curven der ersten Klasse können nämlich entweder der Art seyn, dafs bei der nächst höhern Temperatur die Modification dort am gröfsten erscheint, wo die Masse, auf welche sie sich vertheilt, am kleinsten ist (I, *a*), oder auch der Art, dafs bei der nächst höhern Temperatur die Modification dort am gröfsten erscheint, wo die Masse, auf welche sie sich vertheilt, am gröfsten ist (I, *b*). Die Curven der zweiten Klasse können ferner entweder der Art seyn, dafs bei der nächst höhern Temperatur die Mo-

dification dort am gröfsten erscheint, wo die auf gleiche Massen sich vertheilende Modification am gröfsten ist (II, *a*), oder auch der Art, dafs bei der nächst höhern Temperatur die Modification dort am gröfsten erscheint, wo die auf gleiche Massen sich vertheilende Modification am kleinsten ist (II, *b*)[1]. Die zwölf innerhalb des Beobachtungsintervalls verlaufenden Curven vertheilen sich auf besagte vier Gruppen wie folgt:

I, *a*. $(\mathrm{Cd\ K})\,\underline{\mathrm{Br}}$.

I, *b*. $\underline{\mathrm{Zn}}\,(\mathrm{Cl\ J})$; $\underline{\underline{\mathrm{Zn}}}\,(\mathrm{Cl\ J})$; $\underline{\underline{\mathrm{Zn}}}\,(\mathrm{Br\ J})$; $\underline{\underline{\mathrm{Cd}}}\,(\mathrm{Cl\ J})$.

II, *a*. $(\underline{\mathrm{Zn}}\ \underline{\mathrm{Sr}})\,\mathrm{Cl}$; $(\underline{\mathrm{Zn}}\ \underline{\mathrm{Sr}})\,\mathrm{Br}$; $(\underline{\mathrm{Zn}}\ \underline{\mathrm{Sr}})\,\mathrm{J}$.

II, *b*. $(\underline{\underline{\mathrm{Zn}}}\ \underline{\underline{\mathrm{Mg}}})\,\mathrm{Br}$; $(\underline{\underline{\mathrm{Cd}}}\ \underline{\underline{\mathrm{Mg}}})\,\mathrm{Cl}$; $(\underline{\underline{\mathrm{Cd}}}\ \underline{\underline{\mathrm{Mg}}})\,\mathrm{Br}$; $(\underline{\underline{\mathrm{Cd}}}\ \underline{\underline{\mathrm{Mg}}})\,\mathrm{J}$.

Von den vorstehenden in Fig. 10 Taf. I zusammengestellten Curven verlaufen einzelne, welche nicht blofs ein und derselben Gruppe angehören, sondern überdiefs auch mit einander vergleichbar sind, ganz nahe beisammen und verfolgen auch nahezu dieselbe Richtung. In dieser Hinsicht sind besonders zwei Curvensysteme hervorzuheben, deren eines die drei Curven der Gruppe II, *a* und deren anderes die drei letzten Curven der Gruppe II, *b* bilden. In beiden Systemen folgen die einzelnen Curven Cl, Br und J in derselben Weise aufeinander und kann selbst noch ein drittes Curvensystem, dem nämlich die erste Curve der Gruppe II, *b* angehört, erwähnt werden, in welchem auch wieder die Curve Br rechts von den beiden entsprechenden Curven Cl und J verläuft, welch letztere beiden Curven indefs schon aufserhalb der Beobachtungsgränzen liegen. Die letztgenannte Curve Br sowie auch die drei Curven Cl, Br und J der Gruppe II, *a* finden sich merkwürdiger Weise

1) Da es sich hier noch nicht um die Art und Weise handelt, wie die verschiedenen Modificationen sich auf die verschiedenen Massen vertheilen (Bd. 106, S. 604), sondern blofs um eine Zusammenstellung entsprechender Kreuzungspunkte, so ist einstweilen der gröfsern Einfachheit wegen als allgemein angenommen, dafs die Gröfse der Modification dem Gewichte der beiden sich vereinigenden Atome entspricht, obgleich diefs nicht immer beobachtet wird (a. a. O.) und um ferner auch wieder schon aus der Bezeichnung der einzelnen Curven zu ersehen, welcher Klasse sie angehören, so nimmt auch hier wieder dasjenige Salzatom die erste Stelle ein, dessen Curve bei der nächsthöhern Temperatur der Abscissenaxe zunächst liegt.

wieder unter den Curven gleichen Volums und sind, was bei einem Vergleiche der beiden Figuren sogleich auffallen mufs, beide Figuren hinsichtlich der Lage, des Verlaufs und der Aufeinanderfolge dieser vier Curven nicht wesentlich verschieden. Eine weitere nicht weniger bemerkenswerthe Erscheinung bietet selbst die Reihenfolge der beiden in Klammern befindlichen Atome, wodurch die vier Curven bezeichnet sind. Diese Reihenfolge ist dem Vorangehenden zufolge charakteristisch für die einzelnen Curven und mag daher hier kurz hervorgehoben werden, dafs sie bei den vier Curven gleicher Modification stets die entgegengesetzte ist von der, welche bei den entsprechenden vier Curven gleichen Volums beobachtet wird. Von den übrigen acht Curven gleicher Modification findet sich dagegen keine einzige unter denen gleichen Volums. Da indefs diese acht Curven innerhalb der Beobachtungsgränzen in einer Weise verlaufen, dafs sie sich weniger unter sich, als vielmehr von den genannten vier Curven unterscheiden, so ist es wohl nicht unwahrscheinlich, dafs auch letztere vier Curven in ihrem weitern Verlauf eine den übrigen acht ähnliche Richtung annehmen und, anfänglich noch ganz nahe bei den entsprechenden gleichen Volums verlaufend, gerade hier sich am weitesten von jenen entfernen.

Im Vorangehenden handelte es sich blofs um die relative Lage der Curven des gröfsten Volums und der gröfsten Modification, sowie der Curven gleichen Volums und gleicher Modification. Wie grofs nun die relativen Volumina und Modificationen der verschiedenen Salzlösungen bei diesen merkwürdigen Punkten sind, mag hiernächst noch kurz behandelt werden.

Die nächstfolgende Tabelle enthält zu diesem Zwecke eine Zusammenstellung der Werthe, welche die relativen Volumina dort erreichen, wo die Maxima liegen. Die Werthe der Volumina wurden mittelst graphischer Interpolation erhalten und entsprechen den nebenstehenden, in der ersten verticalen Columne der Tabelle angeführten Concentrationsgraden.

Relative Werthe des gröfsten Volums.

Atome	LiCl	NaCl	KCl	LiBr	NaBr	KBr	LiJ	NaJ	KJ
20	103,78	104,06	106,12	105,62	105,58	107,74	107,42	107,88	109,84
40	107,86	108,46	112,58	111,36	111,40	115,76	114,80	115,76	119,76
60	112,06	113,14		117,14	117,40	123,96	122,16	123,76	129,92
80				122,92	123,56		129,44	131,74	140,00
100				128,76			136,70	139,70	

Atome	MgCl	ZnCl	CdCl	MgBr	ZnBr	CdBr	MgJ	ZnJ	CdJ
20	102,00			103,70			105,50		
40	104,46			107,74			111,32		
60	107,14			112,10			117,24		
80	110,14			116,56			123,22		
100	113,22			121,20			129,24		

Atome	CaCl	SrCl	BaCl	CaBr	SrBr	BaBr	CaJ	SrJ	BaJ
20	102,48	102,64	103,22	103,94	104,22	105,36	105,72	106,28	107,00
40	105,46	105,80	106,90	108,26	108,84	111,04	111,72	112,74	114,16
60	108,72	109,22		112,82	113,64	117,00	117,84	119,30	121,36
80	112,16			117,56			124,10	126,08	128,86
100	115,86			122,48			130,46	133,12	

Wenn die Zahlen der vorstehenden Tabelle in der Weise graphisch dargestellt werden, dafs die Anzahl der Salzatome durch Abscissen und die diesen entsprechenden Werthe des gröfsten Volums durch Ordinaten ausgedrückt sind, so wird eine Figur erhalten, deren einzelne Curven hinsichtlich ihres Verlaufs und ihrer Aufeinanderfolge viele Regelmäfsigkeiten darbieten. Sämmtliche Curven unterscheiden sich zunächst nur äufserst wenig von der geraden Linie. Wesentliche Kreuzungspunkte sind ferner zwischen den Concentrationsgraden von 0 und 100 Salzatomen nicht beobachtet. Es folgt daher, wie es auch schon weiter oben geschehen, anstatt der Figur selbst, nur eine Uebersichtstabelle, welche darstellt, wie die relativen Werthe des gröfsten Volums bei irgend einem constanten Concentrationsgrade von dem kleinsten bis zum gröfsten aufeinanderfolgen.

KCl
NaCl
LiCl
BaCl
SrCl
CaCl
MgCl

KBr
NaBr
LiBr
BaBr
SrBr
CaBr
MgBr

KJ
NaJ
LiJ
BaJ
SrJ
CaJ
MgJ

Der vorstehenden Zusammenstellung zufolge nehmen also die relativen Werthe des gröfsten Volums in jeder der beiden Triaden Li Na K und Ca Sr Ba zu mit zunehmendem Gewichte ihrer einzelnen Atome, mögen diese nun mit Cl, mit Br oder J verbunden seyn und ist auch dasselbe für die Mitteltriade Mg Zn Cd, den vorliegenden Zahlen zufolge, sehr wahrscheinlich. Andererseits wird auch wieder bei der Triade Cl Br J dieselbe regelmäfsige Zunahme beobachtet, so dafs also das gröfste Volum, welches die Lösung eines Chlorürs erreicht, stets kleiner ist als das des entsprechenden Bromürs und dieses wieder kleiner als das des entsprechenden Jodürs. Ein jedes Salzatom der Seitentriade Li Na K liegt ferner über dem homologen Salzatome der anderen Seitentriade Ca Sr Ba und zwar so, dafs die Curvensysteme beider Seitentriaden getrennt neben einander verlaufen. Nicht ganz so einfach verhält sich dagegen die Mitteltriade Mg Zn Cd zu den beiden Seitentriaden, denn wenn auch die Salzatome Mg Cl, Mg Br und Mg J stets unter den entsprechenden Salzatomen Ca Cl, Ca Br und Ca J liegen, so ist es doch schon aus den vorliegenden Zahlen ersichtlich, dafs die beiden andern Atome der Mitteltriade (Zn und Cd), mit Cl, Br und J verbunden, Salzlösungen liefern, deren gröfstes

Volum das für die Lösungen der entsprechenden Salzatome der Seitentriade Ca Sr Ba beobachtete übertreffen wird.

Wenn für irgend einen Concentrationsgrad die Modification des mittlern gröfsten Volums aus den vorstehenden Zahlen berechnet wird, so wird stets ein Werth erhalten, welcher einem Punkte der für denselben Concentrationsgrad construirten Curve der Modification des mittlern Volums entspricht. Da die Bestimmungsstücke dieser Curven bereits früher angegeben sind, so mag hier, anstatt die für die Modification des mittleren gröfsten Volums berechneten Werthe selbst anzuführen, auf jene verwiesen und nur noch bemerkt werden, dafs die Mittelpunkte jener Curven, welche also die Modification des mittleren Volums für eine Temperatur von etwa 50° C. angeben, auch annähernd den Werthen des mittleren gröfsten Volums entsprechen. Es erleidet sonach nicht blofs der mittlere Werth des gröfsten Volums eine Modification, sondern auch, wie diefs schon weiter oben hervorgehoben wurde, die mittlere Temperatur, bei welcher dasselbe beobachtet wird und wäre die nächste Aufgabe, den Verlauf dieser beiden Modificationen mit einander zu vergleichen. Da indefs behufs dieses Vergleiches die Temperaturen der gröfsten Volumina wohl nicht hinreichend genau bestimmt sind, so mag derselbe vorerst noch unberücksichtigt bleiben.

Um nun zu den Curven der gröfsten Modification überzugehen, so sind die Werthe, welche die Modification hier erreicht, in der nächstfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Relative Werthe der gröfsten Modification.

Atome	$Zn\underline{Br}$	$\underline{\underline{Zn}}Br$	$\underline{\underline{Cd}}Br$	$\underline{\underline{Zn}}J$	$\underline{\underline{Cd}}J$
20	+0,0071	+0,0128	+0,0147	+0,0089	+0,0116
40	102		274	96	217
60	136				
80	172				
100	195				

Die mit einander vergleichbaren Werthe der vier letzten Columnen verhalten sich sonach äufserst regelmäfsig und werden, den Curven der Fig. 6 Taf. I zufolge, die Werthe

der beiden Chlorüre Zn Cl und Cd Cl zweifelsohne zwischen denen der entsprechenden Bromüre und Jodüre liegen, so dafs also die relativen Werthe der drei gröfsten Modificationen (Cl, Br, J) in beiden Fällen (Zn, Cd) in gleicher Weise aufeinander folgen. Wie schon aus den vorstehenden Zahlen ersichtlich ist, liegen die beiden Curvensysteme der Modification, deren eines die drei Curven Zn Cl, Zn Br, Zn J und deren anderes die drei Curven Cd Cl, Cd Br, Cd J bilden, bei dem Concentrationsgrade von 20 Salzatomen theilweise aufeinander; bei gesteigerter Concentration entfernen sich indefs beide mehr und mehr von einander, so dafs sie, wie aus Fig. 6 Taf. I ersichtlich ist, schon bei dem Concentrationsgrade von 40 Salzatomen getrennt nebeneinander verlaufen[1]), woselbst also die Werthe der sechs gröfsten Modificationen, vom kleinern zum gröfsern fortschreitend, die einfache Reihenfolge Zn J, Zn Cl, Zn Br, Cd J, Cd Cl, Cd Br bilden werden. Aus dieser Reihenfolge ist schon ersichtlich, dafs in jedem der beiden Fälle Zn und Cd der Werth Br gröfser seyn wird als der Werth $\frac{Cl+J}{2}$, dafs also gewissermafsen eine mittlere Modification selbst wieder modificirt ist.

Die nächstfolgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Werthe, welche die Curven gleichen Volums bei den Concentrationsgraden von 20, 40 u. s. w. Salzatomen erreichen.

1) Die relative Lage, welche gerade diese beiden Curvensysteme bei den Concentrationsgraden von 20 und 40 Salzatomen zu einander einnehmen, wiederholt ganz getreu eine Erscheinung, welche in noch weiterm Umfange bereits früher (Bd. 103, Taf. III, Fig. 2 und 3) einzelne Löslichkeitscurven darboten, eine Erscheinung, welche in theoretischer Hinsicht von ganz besonderem Interesse ist, da ihr zufolge zusammengehörige Curvensysteme nicht, wie bisher, als nebeneinanderliegende Abschnitte eines oft complicirten Systems, sondern vielmehr nur als Modificationen des ursprünglichen Systems zu betrachten sind, wie diefs so deutlich aus den vorgenannten beiden Figuren hervorgeht.

Relative Werthe gleichen Volums.

Atome	(Li Na) Cl	(Li Na) Br		(Li Na) J
20	103,72	105,56		107,06
40		111,34	578	
60		117,14	580	
80		122,80	566	

Atome	(Sr Zn) Cl	(Sr Zn) Br		(Sr Zn) J
20	102,62	104,06		106,26
40		108,86	480	
60		113,20	434	

Atome	(Mg Zn) Br	(Mg Ca) J		(Ba Cd) Br
20	103,68	104,92		105,18
40	107,22	110,42	550	110,68
60		116,20	578	

Die Werthe gleicher Modification sind in der nächst-folgenden Tabelle zusammengestellt.

Relative Werthe gleicher Modification.

Atome	($\underline{Zn}$ $\underline{Sr}$) Cl	($\underline{Zn}$ $\underline{Sr}$) Br	($\underline{Zn}$ $\underline{Sr}$) J
20	+ 0,0022	+ 0,0041	+ 0,0006
40		74	16

Atome	($\underline{\underline{Cd}}$ $\underline{\underline{Mg}}$) Cl	($\underline{\underline{Cd}}$ $\underline{\underline{Mg}}$) Br	($\underline{\underline{Cd}}$ $\underline{\underline{Mg}}$) J
20	+ 0,0115	+ 0,0113	+ 0,0103
40	214	204	182

Atome	$\underline{Zn}$ (Cl J)	$\underline{\underline{Zn}}$ (Cl J)	$\underline{\underline{Cd}}$ (Cl J)
20	+ 0,0039	+ 0,0086	+ 0,0109
40	14	96	198
60		54	

Atome	$\underline{\underline{Zn}}$ (Br J)	($\underline{\underline{Zn}}$ $\underline{\underline{Mg}}$) Br	(Cd K) $\underline{Br}$
20	+ 0,0068	+ 0,0106	+ 0,0020
40			33

Wie aus den Differenzen ersichtlich ist, nehmen be gleichmäſsig gesteigerter Concentration auch die relativer Werthe gleichen Volums ziemlich gleichmäſsig zu und würd also auch dieses Verhältniſs, graphisch dargestellt, Curver liefern, welche mit denen gleichen Volums (Fig. 8 Taf. I) und denen des gröſsten Volums (Fig. 7) den beinahe gerad linigen Verlauf gemeinschaftlich haben.

Unter den relativen Werthen gleicher Modification finde

sich bisher nur ein einziger Fall, wo mehr als zwei aufeinanderfolgende Concentrationsgrade beobachtet sind. Graphisch dargestellt würde dieser eine Curve liefern, welche sich wesentlich von der geraden Linie unterscheidet, dagegen andererseits wieder mit der entsprechenden Curve gleicher Modification (Fig. 10 Taf. I) viele Aehnlichkeit hat.

Wenn sonach die Zahlen der beiden vorstehenden Tabellen, in derselben Weise graphisch dargestellt wie die Curven gleichen Volums und gleicher Modification der Fig. 8 und 10, Curven liefern, welche sich hinsichtlich ihrer Krümmung nur wenig von den entsprechenden dieser beiden Figuren unterscheiden, so ist dagegen die Aufeinanderfolge entsprechender Curven in vielen Fällen eine ganz verschiedene, wie sich diefs aus den Zahlen der vorstehenden Tabellen ergiebt. Es werden daher auch die Modificationen, welche aus diesen Zahlen sich berechnen, von den Modificationen der Temperaturen wesentlich verschieden seyn.

Von den drei mit einander zu vergleichenden Intensitäten, deren eine die der Temperatur, deren andere die des Concentrationsgrades und deren dritte entweder die des Volums oder die der Modification ist, wurden bisher immer nur zwei und zwei mit einander verglichen. Werden nun diese drei Intensitäten durch ein räumliches Coordinatensystem, dessen drei Coordinatenaxen senkrecht zu einander sind, dargestellt, so werden die Wellenflächen des Volums und der Modification erhalten. Eine Darstellung dieser Wellenflächen wird jedenfalls die bisherigen Erscheinungen in einfacher und übersichtlicher Weise dem Auge vorführen und zugleich auch einen bestimmten Anhaltspunkt für weitere Untersuchungen geben.

Die vorliegenden und frühern Untersuchungen, deren Gegenstand einzelne physikalische Eigenschaften der neun Atome

Li	Na	K
Mg	Zn	Cd
Ca	Sr	Ba

in ihrem isolirten Zustande oder in ihren Verbindungen mit constanten Massen bildeten, können sonach wohl zu der Annahme berechtigen, dafs diese neun Atome unter geeigneten Umständen sich spalten und dafs durch Umlagerung der einzelnen Theile ebensowohl aus den vier Atomen

Li K
Ca Ba

die vier zwischenliegenden Atome

Na
Mg Cd
Sr

und aus diesen wieder das Mittelatom

Zn

entstehen können als auch umgekehrt, dafs ferner bei diesen Zersetzungen und Wiedervereinigungen, wie alle übrigen Eigenschaften, so auch das relative Gewicht der Atome Modificationen erleidet [1]) und dafs endlich gerade die Modificationen der verschiedenen physikalischen Eigenschaften nicht blofs einzelne der Umstände näher bezeichnen, welche jene Zersetzungen und Wiedervereinigungen befördern, sondern zugleich auch ein Mittel liefern, um aus einer noch ungeordneten Masse bereits entdeckter Atome diejenigen herauszufinden, welche die bisher behandelte Gruppe auch nach der dritten Richtung des Raumes hin erweitern und einen allmählichen Uebergang zu den andern chemisch so sehr verschiedenen Atomgruppen bilden.

Anhang.

Es folgen hiernächst noch die Resultate einiger Analysen, welche zu dem Zwecke unternommen wurden, um die

1) Die frühere (Bd. 100, S. 269) aufsergewöhnlich grofse Modification des mittlern Atomgewichts Cr = + 0,139 fällt fort, wenn die drei Atome O, S und Cr als homologe Atome betrachtet werden. Die Modification des mittlern Atomgewichts $\underline{\underline{S}}$ ist alsdann nur + 0,078. Wie diese Modificationen zu deuten sind, wurde schon früher (Bd. 100, S. 416) besprochen.

an den vorstehenden Zahlen noch anzubringenden Correctionen kennen zu lernen.

In den Lösungen von Jodlithium wurden neben 100 Atomen Jod einmal 103,0 und das andere Mal 102,3 Atome Lithium gefunden, im Mittel also neben 100 Atomen Jod 102,6 Atome Lithium [1]). Der Gehalt der Lösungen an Lithium wurde berechnet aus dem Gewichte des geglühten schwefelsauren Lithons, in welch letzteres Salz auch das Jodlithium leicht umgewandelt werden kann, ohne dafs dabei die geringste Spur verloren geht.

Das Jodcadmium wurde mehrmals umkrystallisirt; es wurde als neutrales Salz angenommen und der Gehalt an Cadmium nicht weiter bestimmt.

In den Lösungen von Jodzink versuchte ich den Gehalt an Zink in derselben Weise zu bestimmen, wie früher in den Lösungen von Bromzink, allein die Versuche lieferten kein bestimmtes Resultat, und wird es daher wohl nöthig seyn, das hier wohl störend auftretende Jod vorher aus den Lösungen zu entfernen [2]).

In den Lösungen von Jodmagnesium, deren Gehalt an Magnesium als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia bestimmt wurde, fanden sich neben 100 Atomen Jod einmal 103,8 Atome Magnesium und 1,6 Atome Baryum, das andere Mal

1) Atomgewicht von Li = 6,5 und von Jod = 127,1, die übrigen wie im Jahresbericht für 1857 angenommen.

2) Die Jodwasserstoffsäure ist nicht mehr stark genug, um das Zink vollständig in Lösung zu erhalten, wenn ein Strom von Schwefelwasserstoff durch dieselbe geleitet wird. Es wurde daher, nachdem durch Schwefelwasserstoff alles Jod in Jodwasserstoffsäure umgewandelt und die dabei gebildete Schwefelsäure entfernt war, die Lösung noch einige Zeit hindurch mit überschüssigem kohlensauren Zinkoxyd gekocht, worauf sie, bis zu dem Concentrationsgrade von 18,8 Atomen verdünnt, in einem verschlossenen Gefäfs erkaltete. In dieser Weise dargestellt enthalten auch die Lösungen von Jodzink einen kleinen Ueberschufs an Zink, der indefs, wie bei den Bromüren, so auch wahrscheinlich bei Jodzink kleiner seyn wird als bei Jodmagnesium und die als Ausgangspunkt dienende Lösung von 18,8 Atomen kann bei Abschlufs von Luft und Licht hinreichend lange unverändert aufbewahrt werden.

103,6 Atome Magnesium und 1,6 Atome Baryum, im Mittel also 103,7 Atome Magnesium und 1,6 Atome Baryum [1]).

Auch die früher untersuchten Lösungen von Brommagnesium enthalten eine geringe Menge Baryum, so dafs in Folge dessen das früher angeführte Mittel von 100 Atomen Brom neben 106,5 Atomen Magnesium auf das Mittel von 100 Atomen Brom neben 105,8 Atomen Magnesium und 0,2 Atome Baryum zu reduciren ist [2]).

Bei den früheren Lösungen von Chlormagnesium war, wie bei allen andern Salzlösungen, der Gehalt an Baryum ganz verschwindend klein.

In den Lösungen von Jodbaryum wurde zweimal genau dasselbe Verhältnifs gefunden, nämlich neben 100 Atomen Jod 100,8 Atome Baryum. Die Baryterde wurde bestimmt wie früher (Bd. 99, S. 445).

In den Lösungen von Jodstrontium wurden neben 100 Atomen Jod einmal 100,3 Atome Strontium und das andere Mal 101,8 Atome Strontium gefunden, im Mittel also neben 100 Atomen Jod 101,0 Atome Strontium. Die Strontianerde wurde bestimmt wie die Baryterde.

Die Lösungen von Jodcalcium enthalten neben 100 Atomen Jod 103,5 Atome Calcium. Diese Zahl wird als Mittel erhalten, wenn die frühern Analysen (Bd. 103, S. 67) mit den vorliegenden verglichen werden.

Die überzähligen positivern Atome sind nun, mit O oder O, CO^2 verbunden, entweder als Oxyde oder als kohlensaure Salze in den neutralen Salzlösungen aufgelöst und wurde deren Gewicht bei der Berechnung der Volumina als Wasser angenommen. Bei den Correctionen handelt es sich also nur um die Differenz. Bei der ersten Annahme, dafs die überzähligen Atome als Oxyde gelöst sind, können die Correctionen leicht berechnet werden, sobald die Volumina der beiden Säuren HBr und HJ bekannt sind. Die Correctionen, welche sich bei Zugrundlegung

1) Aus 100 Gewichtstheilen 2 MgO, PO_5 wurden im Mittel aus zwei Versuchen 3,19 Gewichtstheile BaO, SO_3 erhalten.

2) 105,8 als Mittel von 105,5 und 106,2.

dieser Annahme berechnen, sind, wie schon früher (Bd. 108, S. 140) für die Lösungen von Chlormagnesium gezeigt wurde, nur untergeordneter Natur und ändern keines der vorerwähnten Hauptresultate. Bei der zweiten Annahme, dafs die überzähligen Atome als kohlensaure Salze gelöst sind, können die ohnediefs schon unbedeutenden Correctionen von den erstern wohl kaum verschieden seyn und wird es daher wohl hinreichen, bei den später noch mitzutheilenden Correctionen auch wieder die erstere einfachere Annahme zu Grunde zu legen.

III. *Ueber die inneren Vorgänge, welche die Magnetisirung bedingen; von W. Beetz.*

Die Molecularveränderungen, welche eintreten müssen, wenn ein Eisen- oder Stahlstab aus dem unmagnetischen Zustande in den magnetischen übergehen soll, können, wie W. Weber [1]) gezeigt hat, in vier verschiedenen Gestalten gedacht werden, welche sich aber wesentlich auf drei reduciren. Man kann nämlich annehmen:

1) die Existenz zweier magnetischer Fluida, welche *unabhängig von ihrem ponderablen Träger beweglich sind.* (Coulomb und Poisson).
2) Die Existenz zweier magnetischer Fluida, welche *nur mit den Molecülen ihres ponderablen Trägers beweglich* sind, oder die Existenz beharrlicher, von den zwei elektrischen Fluidis gebildeter Molecularströme, welche *mit den Molecülen drehbar* sind (Ampère).
3) Die Existenz zweier beweglicher elektrischer Fluida, welche ohne Widerstand in bestimmten Bahnen *um die ruhenden Molecüle* in Bewegung gesetzt werden können.

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen, insbesondere über Diamagnetismus. Abh. d. K. sächs. Ges. d. Wissensch. phys. math. Cl. I. 1852.* S. 541.

Von diesen drei Annahmen mufste Weber die letzte als die richtige betrachten, um die Fundamentalerscheinung bei der Entstehung des Diamagnetismus mit der bei der Entstehung des Magnetismus in Einklang zu bringen; er bemerkt aber im Laufe der weiteren Betrachtung [1]), dafs in Bezug auf den Magnetismus die Erfahrung zu Gunsten drehbarer Molecüle entscheide. Nach dieser Annahme mufs nämlich der Stärke des Magnetismus dann eine Gränze gesetzt seyn, wenn die Axen aller Molecularmagnete durch Drehung eine parallele Lage angenommen haben, während eine solche Gränze mit der Annahme eines unerschöpflichen Vorrathes an scheidbarem neutralen magnetischen (oder elektrischen) Fluidum nicht vereinbar ist; ja selbst wenn man die Menge dieses Fluidums nicht als unerschöpflich annähme, so müfste nach der letztern Hypothese das Verhältnifs zwischen der Stärke des Magnetismus m und der magnetisirenden Kraft p so lange ein constantes bleiben, bis der gesammte, in den Molecülen enthaltene, neutrale Magnetismus geschieden ist, während nach der ersteren Hypothese jenes Verhältnifs stets veränderlich seyn, und nach einem und demselben Gesetzte stets abnehmen müfste.

Lenz und Jacobi [2]) haben durch ihre Versuche das Verhältnifs $\frac{m}{p}$ constant gefunden, Joule [3]) bestätigte diese Constanz, J. Müller [4]) dagegen fand das Verhältnifs nach einem bestimmten Gesetze veränderlich. Buff und Zamminer [5]) zogen zwar diefs letztere Resultat in Zweifel, allein W. Weber [6]), der es im Allgemeinen bestätigt fand, sprach die Ansicht aus, dafs sich die Differenzen zwischen diesen widersprechenden Ergebnissen ausgleichen dürften, wenn die Versuche unter ganz gleichen Umständen ausge-

1) Ebend. S. 556. Anm.
2) Diese Ann XLVII, 225*; *Bull. de l'Ac. d. St. Pét. IV*, 337.
3) *Phil. Mag.* (4) *III*, 32.*
4) Diese Ann. LXXIX. 337*; LXXXII, 181*; Müller, Fortschritte der Physik, S. 502.
5) Lieb. u. Wöhl. Ann. d. Pharm. LXXV, 83.*
) A. a. O. S. 566.

hrt würden. Nimmt man zu diesem Resultate noch hinzu, fs Koosen [1]) und von Feilitzsch [2]) auf ganz abweienden Wegen ebenfalls zu dem Schlusse gelangten, dafs s Verhältnifs $\frac{m}{p}$ kein constantes sey, sondern sich einem ränzwerthe nähere, so ist die alte Ansicht von der Scheing der Magnetismen, welche in unerschöpflicher Menge rhanden sind, als völlig ausgeschlossen zu betrachten, enso die von der Scheidung der beiden beweglichen elekschen Fluida, welche in unerschöpflicher Menge um die olecüle bewegt werden können.

Es bleibt noch die Wahl zwischen zweien Hypothesen: mlich

) es findet eine Scheidung der beiden Magnetismen oder der beiden Elektricitäten statt, welche in bestimmter endlicher Menge vorhanden sind,

) es findet eine Bewegung der materiellen Molecüle statt, sey es, dafs dieselben wegen der ein für alle Mal in ihnen vorhandenen Scheidung der beiden Magnetismen, oder wegen der sie stets umkreisenden Molecularströme als Molecularmagnete zu betrachten sind.

Wie oben bemerkt, machen die Erfahrungen über das setz, nach welchem sich der Werth $\frac{m}{p}$ einer Gränze hert, es wahrscheinlich, dafs die letztere dieser beiden rpothesen die richtige sey; noch bestimmter sprechen für e Mitwirkung der materiellen Molecüle des Eisens bei r Magnetisirung die innigen Beziehungen, welche Wiemann [3]) zwischen den Erscheinungen der Magnetisirung d der Torsion der Stahlstäbe aufgefunden hat, für die schwer seyn dürfte, auf einem anderen Wege einen Anlt zu gewinnen, als auf dem, von dem genannten Phyer eingeschlagenen: durch Annahme beweglicher Moüle.

) Diese Ann. LXXXV, 159.*
) Diese Ann. LXXX, 321.*
) Diese Ann. CVI, 161.*

Die im Nachfolgenden mitgetheilten Versuche sollen neue, und, wie ich hoffe, entscheidende Beweisstücke für die Richtigkeit dieser Annahme liefern.

Ich versuchte zuerst, einen Magnet herzustellen, welcher von vorn herein vollkommen gesättigt wäre, d. h. der so starken permanenten Magnetismus besäſse, daſs ihm durch keinen magnetisirenden Strom ein stärkerer temporärer Magnetismus beigebracht werden könnte. Wenn man von der Annahme drehbarer Molecularmagnete ausgeht, so muſs man in der That einen solchen Zustand erreichen, wenn man dahin wirkt, daſs nicht erst auf den fertigen Eisenstab eine, die Molecüle richtende, Kraft einwirkt, sondern daſs die Molecüle, unter der Einwirkung einer solchen Kraft sich mit parallelen Axen nebeneinander anordnend, sogleich einen fertigen Magnetstab bilden. Um dieſs zu erreichen, bediente ich mich der Methode, welche Böttger [1]) vorgeschrieben hat, um auf elektrolytischem Wege cohärente Eisenniederschläge zu erhalten, aber mit der Veränderung, daſs ich diese Niederschläge zwischen den Polen eines starken Magnets entstehen lieſs. Ein cylindrisches Glasgefäſs, das durch eine poröse Scheidewand in zwei Zellen getheilt war, enthielt in beiden die Eisenlösung (schwefelsaures Eisenoxydul oder Eisenchlorür mit Salmiak); in die eine Zelle tauchte lothrecht eine Stahlplatte als positive Polplatte; in die andere, jener parallel, ein rechteckiger Blechstreifen von beliebigem Metall als negative Polplatte. Die langen Seiten dieses Streifens lagen horizontal, die kurzen berührten die Wände des Glasgefäſses. Ein starker Magnet (bald ein Magnet von 7 Lamellen und 50 Pfd. Tragkraft, bald ein Logemann'scher Magnet von 25 Pfd. Tragkraft) war horizontal so auf den Tisch gestellt, daſs das Glasgefäſs zum Theil zwischen seine Schenkel trat, und die inneren Polränder gerade an den Stellen die äuſseren Gefäſswände berührten, an welchen die negative Platte ge-

1) Polyt. Notizbl. I, No. 4. S. 49; Diese Ann. LXVII, 117*; Dingl. *pol. Journ.* XCIX, 296.

gen die inneren Gefäfswände anlag. Als Elektromotor diente eine einfache Daniell'sche Kette.

Die auf diese Weise erhaltenen Eisenplatten waren glashart und stets polar magnetisch. Es bedurfte übrigens durchaus nicht so starker magnetischer Einflüsse, um den Eisenniederschlag als permanenten Magnet zu erhalten, vielmehr erhielt derselbe seine Polarität durch jede beliebige, während seines Entstehens, vorhandene magnetische Einwirkung, z. B. ist jede elektrolytisch niedergeschlagene Eisenplatte magnetisch, wenn die Kathode sich in der Richtung der magnetischen Inclination befunden hatte.

Um den Magnetismus der erhaltenen Magnete zu prüfen, wurden sie aufgekantet so neben einem Spiegelmagnetometer aufgestellt, dafs ihre Axe durch die Drehaxe des Spiegels ging und mit der magnetischen Ostwestrichtung zusammenfiel. Um dann sogleich den temporären Magnetismus und die Veränderungen messen zu können, welche durch magnetisirende Ströme hervorgebracht wurden, war diese Aufstellung innerhalb einer der grofsen Magnetisirungsspiralen gemacht, welche von einem Kleiner'schen Elektromagnet genommen waren. Da der Magnetismus einer solchen Spirale allein schon bei Anwendung schwacher magnetisirender Ströme den Spiegel so weit dreht, dafs die Ablesungsscala aus dem Sehfelde des Fernrohrs verschwindet, so wurde die zweite Spirale von der entgegengesetzten Seite her dem Magnetometer genähert, und der Strom durch beide Spiralen hintereinander geleitet, so dafs die durch dieselben hervorgebrachte Ablenkung nur wenige Scalentheile betrug. Hierauf wurde die Ruhelage des Magnetometerspiegels, die Stellung desselben, wenn die Spiralen in einer Richtung vom Strom durchlaufen waren, dieselbe, wenn in der andern Richtung, abgelesen, dann wurde der zu untersuchende Magnetstab in der einen Spirale aufgestellt, die durch ihn allein hervorgebrachte Ablenkung bestimmt, und endlich wurde der magnetisirende Strom in der einen oder der andern Richtung geschlossen und die durch den temporären und den permanenten Magnetismus des Stabes hervorge-

brachte Ablenkung abgelesen Die im Folgenden angegebenen Zahlen sind immer nur für ein und denselben Magnet vergleichbar, da die Entfernung der verschiedenen Magnete stets so gewählt wurde, daſs die Ablesungen an der Scala möglichst ausführbar blieben.

Wiewohl bei der oben beschriebenen Anordnung des Versuchs den Molecülen Gelegenheit gegeben war, sich sogleich in regelmäſsiger Anordnung niederzuschlagen, fand ich wider mein Erwarten Anfangs bedeutende Unterschiede zwischen dem temporären und dem permanenten Magnetismus. In der That aber können, auch wenn die Ansicht von den drehbaren Molecularmagneten aufrecht erhalten wird, welche alle an Gröſse und Magnetismus einander gleich seyn mögen, diese nach Aufhören der magnetisirenden Kraft ihre parallele Lage nur unter einer Bedingung beibehalten: wenn nämlich alle in gleichen Abständen von einander gelagert sind. Ist dieſs nicht der Fall, so wird sich jeder Molecularmagnet nach Aufhören des Stromes in die Resultante aller auf ihn wirkender Richtkräfte stellen; dasselbe wird schon geschehen, wenn das elektrolytisch abgeschiedene Eisen von den Polen des Magnets, zwischen denen es niedergeschlagen war, entfernt wird. Auſserdem aber werden selbst zwischen den Polen des stärksten Magnets die Molecüle sich nicht alle in der verlangten Ordnung aufstellen, denn nachdem einmal die Kathode mit einer dünnen Eisenschicht bedeckt ist, schlagen sich die folgenden Molecüle unter einem doppelten magnetischen Einflusse nieder, nämlich unter dem, der in endlicher Ferne stehenden Pole des groſsen Magnets, und unter dem der in unendlich kleinen Abständen liegenden Nachbarmolecüle. Die letztere Wirkung ist aber der ersteren gerade entgegengesetzt, wovon man sich experimentell leicht überzeugen kann, wenn man, ohne Anwendung des groſsen Hufeisenmagnets, das Eisen auf einer selbst magnetischen Stahlplatte niederschlagen läſst. Der Niederschlag hat eine Polarität, welche der der Polplatte entgegengesetzt ist. Wenn man also den zwischen den Magnetpolen gebildeten Niederschlag immer mehr an-

wachsen läfst, so hebt eine Molecularschicht die Polarität der anderen immer wieder theilweis auf, und es ist deshalb nicht möglich, dicke Magnete von gleicher Sättigung zu erzeugen, wie dünne. Ein vollkommen gesättigter Magnet müfste erhalten werden, wenn man nur eine Reihe von magnetischen Molecülen in einer geraden Linie anordnen könnte. Um diefs so viel als möglich zu thun, spannte ich einen dünnen Silberdraht straff über eine Glasplatte aus, überzog ihn mit einer Firnifsschicht und kratzte diese, nachdem sie getrocknet war, auf der, vom Glase abgewandten Seite in möglichst geringer Breite wieder ab. Die Platte wurde darauf in den Zersetzungsapparat zwischen die Magnetpole gebracht, und der Draht in wenigen Minuten mit einem schwachen Eisenanfluge bedeckt. Dann wurde sie, getrocknet, innerhalb der Spirale sehr nahe am Magnetometer aufgestellt, und sowohl der Magnetismus, den die Magnetlinie mitbrachte, als derjenige bestimmt, welchen sie durch einen magnetisirenden Strom (von sechs Grove'schen Elementen) annahm. Bei zweien Versuchen dieser Art wurde gefunden:

	1.	2.
Ursprünglicher Magnetismus	3,60	3,59
Temporärer »	3,70	3,69
Permanenter »	3,60	3,58.

Breitere Magnetplatten von ebenso unbedeutender Dicke, wie jene linearen Magnete, d. h. dünne, zwischen den Polen auf Silberplatten niedergeschlagene, Eisenanflüge nahmen schon einen temporären Magnetismus an, der den ursprünglichen übertraf; dagegen gelang es weder durch Magnetisiren durch äufserst kräftige Ströme, noch durch Streichen mit einem Pole des starken Lamellenmagnetes dem Anfluge einen permanenten Magnetismus beizubringen, welcher den ursprünglichen merklich übertroffen hätte.

Blechstreifen von 72 Millimeter Länge, 3: von 15 Millimeter, 4: von 21 Millimeter Breite. Dauer des Niederschlages bei 3: = 10 Minuten, bei 4: = 15 Minuten.

	3.	4
Ursprünglicher Magnetismus	14,37	18,93
Temporärer »	25,18	28,70
Permanenter »	14,27	19,08
Nach dem Strich »	13,42	18,12.

Dickere Magnetplatten zeigten sowohl einen gröfseren Unterschied zwischen ursprünglichem und temporärem Magnetismus, als auch war der, nach der Magnetisirung ihnen bleibende Magnetismus gröfser als der ursprüngliche.

Eisenplatte 5: Länge = 72 Millimeter, Breite 15 Millimeter, Gewicht = 8,825 Grm., spec. Gew. = 6,81, also Dicke = 1,2 Millimeter.

Eisenplatte 6: Länge = 33 Millimeter, Breite = 14 Millimeter, Gewicht = 3,246 Grm., spec. Gew. = 6,63, also Dicke = 1,06 Millimeter.

	5	6
Ursprünglicher Magnetismus	19,36	16,34
Temporärer »	64,5	35,38
Permanenter »	24,28	18,26
Nach dem Strich »	22,37	16,90.

Bei den Versuchen 3 bis 6 wurden ebenfalls 6 Grove'sche Elemente angewandt.

Wenn man annimmt, dafs der magnetisirende Strom in den Eisenmassen eine Scheidung der beiden Magnetismen bewirke, welche nach seinem Aufhören nur zum Theil vermöge der Coërcitivkraft bestehen bleibe, so ist durchaus nicht einzusehen, weshalb die verschiedenen Ausmessungen der Magnete so wesentliche Unterschiede bedingen können. Man müfste annehmen, die Coërcitivkraft dünner Magnete sey gröfser als die dicker, was doch mindestens sehr unwahrscheinlich ist. Mit der Annahme drehbarer Molecularmagnete schwindet die Schwierigkeit gänzlich, und es genügt die sehr einfache Annahme, dafs die Molecüle nicht alle in regelmäfsigen Abständen nebeneinander gelagert sind, vollkommen, um die gefundenen Unterschiede zu erklären. Aus derselben Annahme folgt aufserdem, dafs es nicht einmal einen Magnet geben könne, welcher absolut

mit *temporärem* Magnetismus gesättigt ist. Auch der stärkste magnetisirende Strom wird die Axen der Molecularmagnete nicht einander absolut parallel stellen können, vielmehr wird die Stellung jeder Axe immer die Resultante aus der Richtkraft des Stromes und den auf den Molecularmagnet wirkenden molecularen Richtkräften werden, so dafs sich mit wachsender Stärke des magnetisirenden Stromes der temporäre Magnetismus asymptotisch einer Gränze nähert. Es genügt, die von W. Weber [1]) angestellten Versuche über die Gröfse des Verhältnisses $\frac{m}{p}$ und die dazu gegebene graphische Darstellung zu betrachten, um sich von der Richtigkeit dieser Thatsache zu überzeugen.

Weitere Belege für die Richtigkeit der Annahme drehbarer Molecularmagnete liefern die Erscheinungen, welche die Umkehrung des Magnetismus in Magneten begleiten. Aus einer Versuchsreihe, in welcher ein harter Stahlstab durch Streichen mit einem Magnete abwechselnd in einer und der anderen Richtung magnetisirt wurde, zog Quetelet [2]) den Schlufs: der ursprünglich ertheilte Magnetismus ist der kräftigste; eine Umkehrung der Polarität gewährt eine geringere Kraft; überhaupt wird die magnetische Kraft durch Umkehren vermindert, jedoch nur bis zu einer bestimmten Gränze. Moser [3]) fügt der Mittheilung dieser Versuche die Bemerkung bei: »es ist wohl sehr wahrscheinlich, und auch sonst bekannt, dafs ein Umkehren der anfänglichen Polarität die Intensität schwäche wegen der Coërcitivkraft des Stabes, durch welche Residua der früheren Polarität zurückbleiben. Dafs aber diese Schwächung auch bei ferneren Umkehrungen eintrete, kann daraus nicht erklärt werden, und erscheint daher vorläufig sehr merkwürdig.«

Zu dieser Beobachtung, welche sich nur auf den permanenten Magnetismus der Stahlstäbe bezieht, kommt eine

1) a. a. O. S. 569 u. ff.

2) *Ann. de chimie et de physique LIII, p.* 248.

3) Dove's Repertorium der Physik, II, 140.*

andere, welche sich ebensowenig, wie jene, aus der Annahme einer, bei der Magnetisirung stattfindenden Scheidung der Magnetismen erklären läfst: Wiedemann [1]) fand, dafs ein Stahlstab, der durch einen Strom von der Intensität J magnetisirt, und dann durch einen schwächeren Strom von der Intensität $-J_1$ entmagnetisirt ist, durch diesen letzteren nicht weiter im entgegengesetzten Sinne magnetisirt werden kann. Die Hypothese der Scheidung würde vermuthen lassen, dafs, wenn aus irgend einem Grunde eine Neutralisation beider Magnetismen eingetreten ist, die weitere Wirkung des Stromes $-J_1$ auch eine neue, aber entgegengesetzte Scheidung veranlassen müfste.

Ein Vergleich zwischen der Wirkung abwechselnder Magnetisirungen an gewöhnlichen Stahlstäben und an elektrolytisch niedergeschlagenen Magneten führte mich zu folgenden Resultaten:

In Bezug auf den temporären Magnetismus, welchen die elektrolytischen Magnete durch magnetisirende Ströme annehmen, verhalten sich dieselben im Allgemeinen wie gewöhnliche Stahlstäbe.

Nummer der Eisenplatte	7	8	9	10	11	12
Länge; Millim.	72	72	33	31	40	25
Breite, Millim.	15	15	15	15		
Gewicht, Grm.			2,764	3,38		
Spec. Gewicht			6,81	6,73		
Berechnete Dicke in Millimetern	dünnes Blech	dünnes Blech	0,82	1,08	1,08	0,82
Ursprünglicher Magnetismus	+3,95	+ 8,52	+3,06	+10,57	+ 7,73	+ 4,95
Stromstärke	51,35	50,28	71,47	15,32	50,04	62,31
Temporäre Magnetismen	+4,72	+12,84	+30,13	+24,38	+33,72	+26,22
	−2,30	− 8,79	−25,05	−13,94	−25,20	−20,28
	+4,30	+12,25	+29,00	+22,44	+33,02	+25,63
	−2,35	− 8,72	−25,01	−14,06	−25,12	−19,88
	+4,13	+12,15	+28,24	nach 25	+32,82	+25,60
	−2,23	− 8,80	−24,94	Wechseln	nach 20	−19,87
	+4,07	+11,95		+22,01	Wechseln	
		− 8,81		−14,43	+31,23	
		+11,70		+21,87	−24,80	
		− 8,91		−14,51		
				+21,20		

1) A. a. O. S. 173.

Das Stück 11 hatte ursprünglich mit 10, das Stück 12 mit 9 zusammen eine Platte gebildet, welche Platten beim Abnehmen von der Unterlage zerbrochen waren.

Zum Vergleich dienen folgende Messungen an drei Stäben von hartem Stahl:

	1	2	3
Stromstärke	16,38	51,34	15,48
Temporäre Magnetismen	+23,20 −15,45 +19,95 −14,90 +18,83 −14,78	+24,11 −20,49 +22,41 −19,40 +21,81 −19,10	+21,44 −13,13 +18,08 −13,10 +17,74 −12,96

Der Gang der Zahlen in Spalte 9 und 11 ist ganz der, welchen die Magnetismen der Stahlstäbe befolgen. Ich fand ihn in den meisten meiner Versuche ausgesprochen: die Magnetismen im ursprünglichen Sinne nehmen stetig ab, die im entgegengesetzten ebenfalls, aber nur wenig. Die Magnetisirung durch einen Strom — J vermag weder bei den elektrolytischen Magneten, noch bei Stahlstäben einen Magnetismus von gleicher Gröfse zu erzeugen, wie die durch den Strom $+J$; der Unterschied zwischen den beiden Arten von Magneten ist nur ein quantitativer, indem bei den elektrolytischen Magneten der Magnetismus $-m$ noch weiter hinter $+m$ zurückbleibt, als bei den Stahlstäben. Man kann jene mit Stahlstäben vergleichen, welche zuerst durch einen starken Strom magnetisirt worden sind, und dann durch einen schwächeren hin- und hermagnetisirt werden. In den Spalten 7, 8 und 10, finden kleine Abweichungen von dem gewöhnlichen Gange statt, von denen später die Rede seyn soll.

In Bezug auf den permanenten Magnetismus verhalten sich die elektrolytischen Magnete ganz anders, als gewöhnliche Stahlmagnete. Wenn ein Stahlstab durch irgend einen Strom hin- und hermagnetisirt wird, so nehmen die positiven sowohl, als die negativen Magnetismen stets ab, so

dafs die beiden Extreme des Magnetismus in immer engere Gränzen eingeschlossen werden, ganz wie Wiedemann diefs für die magnetischen Maxima und Minima eines Stahlstabes fand, der durch einen Strom J magnetisirt und durch einen schwächeren $-J_{1}$ entmagnetisirt war.

Sind hierbei die magnetisirenden Ströme schwach, so bleiben die positiven Werthe immer weit gröfser, als die negativen; je stärker die Ströme werden, desto mehr nähern sich positive und negative Werthe einander ihrer absoluten Gröfse nach, und bei Strömen, welche die Stäbe nahe bis zum Sättigungspunkt zu magnetisiren vermögen, liegt jeder negative Werth zwischen zweien negativen. Folgende Beispiele zeigen das:

Stromstärke	12,86	29,11	47,11	57,81
Permanente Magnetismen	+5,80	+7,11	+9,10	+14,46
	−0,18	−0,91	−7,16	−11,60
	+3,60	+5,91	+6,96	+11,43
	−0,12	−0,66	−6,64	−11,19
	+3,52		+5,90	+10,11
	−0,09			−10,09
		nach 100 Wechseln:		+9,03
				−8,54
		nach 100 Wechseln:		+8,53
				−8,43

Dagegen bleiben bei elektrolytischen Magneten die negativen Werthe der Magnetismen stets unter den positiven, selbst wenn die stärksten Ströme auf sie einwirken, Ströme, welche Stahlstäbe von gleichen Dimensionen schon lange bis zur Sättigung magnetisirt haben würden. Die Platten, an welchen die folgenden Messungen gemacht wurden, sind die früher beschriebenen, und aufserdem

Eisenplatte 13, Länge $= 42^{mm}$, Breite $= 15^{mm}$, Gewicht $= 5{,}17$ Grm. spec. Gew. $= 6{,}54$, also Dicke $= 1{,}24^{mm}$.

	7	8	9	10	11	12	13
Ursprünglicher Magnetismus	+ 3,95	+ 8,52	+ 3,06	+10,57	+ 7,73	+ 4,95	−12,12
Stromstärke	51,35	50,28	71,47	15,32	50,04	62,31	69,23
Permanenter Magnetismus	+ 3,97	+ 8,89	+ 5,26	+10,87	+ 9,23	+ 7,21	+20,11
	− 1,60	− 7,36	− 4,10	− 2,41	− 5,97	− 4,81	−14,86
	+ 3,34	+ 8,54	+ 4,91	+ 8,70	+ 9,04	+ 7,19	+16,54
	− 1,62	− 7,30	− 3,76	− 2,32	− 5,93	− 4,79	−14,29
	+ 3,27	+ 8,40	+ 4,70	nach 25	+ 9,02	+ 7,07	+15,89
	− 1,70	− 7,48	− 3,72	Wechseln	nach 20	− 4,63	−14,01
	+ 3,20	+ 8,30		+ 8,19	Wechseln		+13,79
		− 7,52		—	+ 8,34		−15,57
		+ 8,12		+ 7,73	− 5,91		
		− 7,60		− 2,25			
				+ 7,65			

In keiner dieser Versuchsreihen tritt eine solche Ausgleichung der positiven und negativen Werthe hervor, wie sie in Stahlstäben durch starke Ströme eintritt, wiewohl auch auf die elektrolytischen Magnete sehr starke Ströme einwirkten; die Ströme in den Spalten 9, 12 und 13 waren durch 6 Grove'sche Elemente erregt. Die Spalten 7, 8 und 10 zeigen wieder dieselben Abweichungen, wie in Bezug auf die temporären Magnetismen, die Werthe der negativen Magnetisirung steigen etwas, statt zu fallen.

Die Eisenplatten 7 und 8 waren sehr dünn, d. h. sehr vollständig magnetisirt, auf 10 wirkte ein sehr schwacher Strom. Denkt man nun wieder den ganzen Magnet aus Molecularmagneten zusammengesetzt, deren Axen von Anfang an schon zum groſsen Theile parallel und mit den Polen gleichgerichtet aufgestellt sind, so wird eine jede entgegengesetzt magnetisirende Kraft bemüht seyn, diese Axen aus ihrer Lage herauszudrehen. Einer schwachen Kraft gelingt dieſs erst bei wiederholten Einwirkungen (wie in Versuch 10) und einer jeden Kraft gelingt es um so schwerer, unter je spitzerem Winkel sie auf die Axen einwirkt, d. h. je mehr die Axen der Molecüle der geometrischen Axe des ganzen Magnets parallel liegen (wie in Versuch 7 und 8). Sind die Ströme aber relativ stark und

die Axenrichtungen sehr mannigfach vom Parallelismus abweichend, wie es bei dickeren Platten der Fall ist, so gelingt es dem Strome sogleich, die Drehung bis auf ein Maximum zu treiben. Das Hin- und Hermagnetisiren im Allgemeinen aber mufs die Beweglichkeit der Molecüle vermehren, und dadurch ihr Bestreben, nach Aufhören des magnetisirenden Stromes in einer gewissen Stellung zu verharren, d. h. ihren permanenten Magnetismus, vermindern; daher die allmähliche Annäherung der positiven und negativen Werthe an einander. Es ist klar, dafs sich alle diese Veränderungen auch in den Werthen der temporären Magnetismen aussprechen müssen. Stahlmagnete können sich nur dann analog den elektrolytischen Magneten verhalten, wenn die Kraft, durch welche sie ursprünglich magnetisirt waren, gröfser war, als die später zum Hin- und Hermagnetisiren angewandte Kraft. Ist umgekehrt die später wirkende Kraft die gröfsere, so verhalten sich, wie Wiedemann gezeigt hat, die Stahlstäbe wie von Neuem magnetisirte.

Zum Vergleich habe ich Versuche angestellt, in denen ein elektrolytischer Magnet durch Streichen an einem Magnetpole hin- und hermagnetisirt wurde. Die Resultate waren hier nicht so gleichmäfsig, zeigten aber entschieden, dafs ein elektrolytischer Magnet, selbst an einem kräftigen Magnetpol gestrichen, sich so verhält, wie ein Stahlstab, wenn er mit einem schwächeren Magnet gestrichen wird, nachdem er zuvor durch einen stärkeren magnetisirt worden war. Selbst dickere Platten wurden schon durch den ersten Strich, der sie in gleichem Sinne, mit ihrem ursprünglichen Magnetismus magnetisirte, in der Regel geschwächt und bei wiederholtem Wechseln zeigte sich ein Anwachsen der negativen Werthe, wie bei den Versuchen mit Magnetisirungsspiralen.

Eisenplatte 14, Länge $= 48^{mm}$, Breite $= 30^{mm}$, Gewicht $= 16{,}42$ Grm., spec. Gew. $= 6{,}12$, also Dicke $= 1{,}7^{mm}$.

Eisenplatte 15, Anflug von 65^{mm} Länge und 10^{mm} Breite.

	14	15
Ursprünglicher Magnetismus	+ 13,50	+ 19,10
Tragkraft des streichenden Magnets	25 Pfund	50 Pfund
Bei abwechselndem Striche	+ 11,86 — 7,75 + 11,41 — 9,68 + 10,85 — 9,64 + 9,61	+ 18,84 — 18,15 + 18,70 — 18,48 + 18,52

Diese Art, den Versuch anzustellen, ist indefs wenig zuverlässig, theils weil man bei derselben nicht jede Erschütterung vermeiden kann, theils weil man nicht sicher ist, ob die magnetische Axe des gestrichenen Stabes immer dieselbe bleibt.

Die Hypothese von einer, erst bei der Magnetisirung eintretenden Scheidung beider Magnetismen vermag die in Vorstehendem mitgetheilten Ergebnisse durchaus nicht zu erklären. Nach derselben ist es nicht denkbar, dafs nach erfolgter Entmagnetisirung das Eisen sich nicht gleichartig verhalten sollte gegen solche Einflüsse, welche es wieder im ersten und gegen solche, welche es im entgegengesetzten Sinne magnetisiren wollen. Bei den elektrolytischen Magneten bleibt aber entschieden die Vorliebe für die Magnetisirung im ursprünglichen Sinne stets, wenn auch nicht immer in gleichem Maafse, fortbestehen. Nach der Hypothese von den drehbaren Molecularmagneten war diefs durchaus zu erwarten.

Erlangen im Juli 1860.

IV. *Vorlesungsthermometer; von W. Beetz.*

Die Unmöglichkeit, mit den üblichen Meſsinstrumenten einer gröſsern Zahl von Zuhörern thermometrische Versuche sichtbar zu machen, veranlaſste mich, ein Instrument anfertigen zu lassen, das, ohne auf äuſserste Genauigkeit Anspruch zu machen, Temperaturveränderungen möglichst plötzlich und auf eine weithin erkennbare Weise anzeigt. Vielleicht kann ich manchem meiner Fachgenossen durch die Beschreibung dieses Instrumentes, das sich über mein Erwarten gut bewährt, einen Dienst erweisen.

In Fig. 12 Taf. III ist der unterste Theil des Apparates der Deutlichkeit wegen perspectivisch, alles Uebrige im Durchschnitt gezeichnet. *aa* ist ein Cylinder von starkem Silberblech, unten und oben offen, 40^{mm} hoch, 25^{mm} im Durchmesser haltend. Eine 20^{mm} breite, aus Silber und Platin zusammengewalzte Spirale von vier Windungen ist mit ihrem äuſseren Ende an die innere Wand des Cylinders angenietet, ihr inneres Ende trägt die Axe *cd*, welche bei *f* in einen parallelepipedischen Kasten eintritt und bei *d* in einem Axenlager ruht. Der Kasten ist 150^{mm} hoch, 50^{mm} breit und ebenso tief, seine Vorder- und Hinterwand sind von Glas, die Ober- und Unterwand von starkem Messingblech; rechts und links dienen zwei kreisrunde Zifferblätter *gh* und *ik* von 200^{mm} Durchmesser statt der Wände. Wird der Silbercylinder einer höheren Temperatur ausgesetzt, z. B. in warmes Wasser getaucht, so rollt sich die Spirale fester zusammen und die Axe *cd* dreht sich um sich selbst; da aber die Drehung des inneren Spiralfederendes nicht immer eine ganz centrale seyn wird, so ist bei *e* ein Kreuzschlüssel so angebracht, daſs nunmehr das Axenstück *ed* ganz central geht. Dieses Stück trägt ein horizontales Kronrad, dessen Zähne in die Stöcke zweier verschiedener Triebe *l* und *m* eingreifen. Die Zahnverhältnisse sind so gewählt, daſs *l* $2\frac{1}{2}$ mal so langsam geht,

wie m. Hierdurch werden gleichzeitig die beiden Zeiger p und q, welche in ihrem Schwerpunkte auf die Axen der Triebe aufgesteckt sind, gedreht, und man kann nach Belieben auf dem einen oder dem andern Zifferblatte die Temperaturen ablesen.

Auf dem Zifferblatt q ist die Theilung so gewählt, dafs, wenn die Spirale der Temperatur 0° C. ausgesetzt ist, der Zeiger lothrecht nach oben weist, und dafs er bei einer Temperaturerhöhung um 100° C. die ganze Peripherie durchläuft, und wieder nach oben weist. Auf dem anderen Zifferblatte durchläuft daher der Zeiger die ganze Peripherie in Folge einer Erwärmung von 40° C. und zeigt die Temperaturen an einer $2\frac{1}{2}$ mal gröberen Eintheilung.

Das Instrument, welches ich besitze, hat Hr. Sauerwald in Berlin mit gewohnter Sauberkeit ausgeführt. Um einen Begriff von dem Grade der Empfindlichkeit und Genauigkeit des Thermometers zu geben, führe ich einige Versuche an, welche ich mit demselben angestellt habe.

Taucht man den Cylinder schnell in ein mit Wasser von bekannter Temperatur gefülltes Gefäfs, so springt der Zeiger fast augenblicklich auf eine bestimmte Zahl, welche aber, wenn eine Erwärmung eingetreten war, immer ein wenig (etwa einen Grad) zu hoch, wenn eine Erkältung, zu tief liegt. Der Grund dieser Verschiebung liegt in der Plötzlichkeit des Ausschlages, wodurch die Triebstöcke in der Richtung der Drehung hart gegen die Zähne des Rades gedrängt werden. Einige leise Erschütterungen, durch Klopfen gegen das Zifferblatt ausgeübt, genügen, um die Triebstöcke in eine mittlere Lage zwischen die Zähne zurückzuführen, und den Zeiger auf seinen richtigen Stand zu bringen. Mit dieser Vorsichtsmaafsregel führte ich zu verschiedenen Zeiten, während welcher das Thermometer oft gebraucht wurde, vergleichende Messungen aus, welche ich in der Reihenfolge hier mittheile, in der sie angestellt waren. Die Zahlen in der Spalte V beziehen sich auf die in 100 Grade getheilte Seite des Vorlesungsthermometers, die der Spalte F auf die Angaben eines gleichzeitig in die

Flüssigkeit (Wasser oder Alkohol) getauchten Thermometers von Fastré.

16. April		27. Mai		28. Juli	
V	*F*	*V*	*F*	*V*	*F*
+ 19,9	+ 19,6	+ 35,3	+ 35,8	+ 14,6	+ 14,6
30	29,5	9,5	9,5	44,2	44,4
40	39,8	16,2	16,6	15,2	15,0
50	50,1	45,6	46,2	42,2	42,4
60	59,8	12,2	12,3	72,0	72,9
70	69,3	58,5	58,0	57,1	56,6
80	79,2	15,0	15,0	16,9	16,9
90	89,3	72,8	71,8	53,1	53,9
100	98,1	17,5	18,0	35,4	35,6
90	88,5	83,2	82,0	44,9	44,7
80	78,9	7,2	7	81,6	80,4
70	69,2	16,8	17,0	93,0	91,3
60	59,2	0,4	0,3	100,0	98,0
50	49,4	16,2	16,0	16,2	15,2
40	39,5	— 7,2	— 7,5	76,0	77,1
20,4	20,4	— 13,8	— 14,4		
		+ 14,0	+ 13,9		
		— 10,1	— 10,6		
		+ 52,7	+ 52,5		

Diese Zahlen zeigen, dafs die Genauigkeit der Angaben des Vorlesungsthermometers eine hinreichende ist; erst in der Gegend von 80° erreichen die Fehler die Gröfse eines Grades, bei 100° beträgt der Fehler etwa 2 Grad. Schnelle und grofse Wechsel der Temperatur haben keinen bedeutenden Einflufs auf die Richtigkeit der Angaben; nur wenn der ganze Apparat sehr warm geworden ist (wie in der drittletzten Beobachtung vom 28. Juli) wird diefs in einer schnell darauf folgenden Messung bei niederer Temperatur etwas merklich. Die an den drei verschiedenen Tagen erhaltenen Reihen zeigen ferner, dafs keine Veränderung im Instrument (etwa dadurch, dafs die beiden Metalle der Spirale nicht gleichmäfsig an einander hafteten) eingetreten ist.

Für die Schnelligkeit der Angaben des Instrumentes sprechen folgende Versuche: Umfafst man den Silbercylinder fest mit den Lippen und athmet die Luft, welche man

einige Zeit hindurch in der Lunge zurückgehalten hatte, kräftig durch denselben aus, so springt der Zeiger augenblicklich auf 32°. Taucht man den Cylinder in Aether, (der, wie die umgebende Luft eine Temperatur von ungefähr 18° hat) und hebt ihn wieder heraus, so sinkt das Thermometer ziemlich schnell auf etwa 7°, durch einige Wiederholungen dieses Verfahrens treibt man es unter Null. Bläst man gleichzeitig aus einem Blasbalge Luft durch den Cylinder, so geht der Zeiger schnell unter —10°.

Auch die Versuche über die latente Schmelzungswärme lassen sich mit diesem Thermometer bequem anstellen, während es nach allen Einwirkungen, welche die Spirale nur mittelbar durch den Silbercylinder treffen (z. B. die der strahlenden Wärme) nur träge seine Angaben ausführt.

Erlangen im August 1860.

V. *Bemerkungen über das neue Mikrometer des Hrn. Petruschewsky; von E. Knorr.*

Im achten Hefte des Jahrgangs 1859 dieser Annalen hat Hr. Petruschewsky die Idee und Theorie eines neuen Mikrometers mitgetheilt, von welchem es Hrn. Petruschewsky scheint, daſs es alle bis jetzt bekannten Instrumente dieser Art an Genauigkeit und Empfindlichkeit übertreffen werde. Da genaue Meſsapparate, welches auch immer ihr specieller Zweck seyn mag, zu den wichtigsten Hülfsmitteln des Physikers bei seinen Forschungen gehören, so bedarf es wohl keiner weitern speciellen Rechtfertigung, wenn wir durch gegenwärtige Zeilen die Aufmerksamkeit nochmals auf Hrn. Petruschewky's Aufsatz zu lenken suchen, um darzuthun:

1) daſs die von Hrn. Petruschewsky gegebene Theorie des neuen Instrumens, namentlich der für das Ver-

größerungsverhältniß gefundene Ausdruck, nicht richtig sey, weil Hr. Petruschewsky eine Formel in Anwendung bringt, welche im vorliegenden Fall nicht anwendbar ist,

2) daß das Instrument in practischer Hinsicht nicht zu den Erwartungen zu berechtigen scheint, man werde damit *sehr genaue* Messungen kleiner Dimensionen ausführen können, namentlich genauere als sie andere Apparate zu gewähren vermögen.

Zur Rechtfertigung der Behauptung unter 1) muß ich zunächst bemerken, daß Hr. Petruschewsky die Bestimmung des Vergrößerungsverhältnisses auf die Formel

$$g = \frac{r^2}{2R}$$

gründet, welche sich auf die Newton'schen Farbenringe bezieht, und in welcher g die Dicke der Luftschicht, (wo der in Rede stehende Körper die Glasplatte berührt, $P \ldots y$,) r die Entfernung dieses Punktes von der Berührungslinie beider Platten, R den Krümmungsradius des convexen Glases bezeichnet. Aus dieser Formel folgert Hr. Petruschewsky zunächst. (A. a. O. S. 635.)

$$\varDelta r = \sqrt{2R(g + \varDelta g)} - \sqrt{2Rg}$$

und dann S. 636:

$$W = \frac{\varDelta r}{\varDelta g} = \frac{\sqrt{2R(g + \varDelta g)} - \sqrt{2Rg}}{\varDelta g}$$

woraus dann weiter, nach einigen Reductionen, gefolgert wird

$$W = \frac{\varDelta r}{\varDelta g} = \frac{R}{r},$$

ein Ausdruck, der sich auch ohne Weiteres durch einfaches Differenziren aus der Grundgleichung ergiebt.

Um diese Bestimmung des Vergrößerungsverhältnisses einer Kritik zu unterwerfen, müssen wir auf die Herleitung der Formel

$$g = \frac{r^2}{2R}$$

und der daraus folgenden für Δr zurückgehen. Es sey deshalb (Fig. 4, Taf. VII des vorigen Bandes d. Ann.) $k'ak$ die ebene Glasplatte, welche das cylindrische Glas vom Halbmesser R in a berührt, ll' sey ein Durchmesser des letztern und parallel mit $k'ak$, ferner sey bh senkrecht auf ak, so ist $be=g$ die Dicke der Luftschicht im Punkte b. Es werde nun ferner aC durch R, ab durch r und eh durch x bezeichnet, so hat man:

$$x^2=R^2-r^2 \text{ und } g=R-\sqrt{R^2-r^2}=R\left(1-\sqrt{1-\frac{r^2}{R^2}}\right)$$

und weil für den Fall, dafs r gegen R sehr klein ist, man für $\sqrt{1-\frac{r^2}{R^2}}$ den genäherten Werth $1-\frac{r^2}{2R^2}$ setzen kann, so kommt näherungsweise

$$g=\frac{r^2}{2R}.$$

Man sieht hieraus, dafs g stets die Gröfse einer geraden Linie darstellt, welche auf der Tangente senkrecht steht, und zwischen dieser und dem Kreise enthalten ist. Denkt man sich nun die Linie eb wachsend bis b', dergestalt, dafs sie die Glasplatte ak hebt, so wird der Berührungspunkt a nach a' zurückweichen, und die Entfernung $ab=r$ wird in die $a'b'=r+\Delta r$ übergehen, bezeichnet man nun den entsprechenden Werth von g mit $g+\Delta g$, so hat man

$$g+\Delta g=\frac{(r+\Delta r)^2}{2R}.$$

Dieses $g+\Delta g$ ist aber hier nicht die gewachsene Linie eb', sondern die auf $a'b'$ in b' senkrechte Linie $b'e'$ und Δg ist hier nicht der Zuwachs bb', sondern gleich der Differenz $b'e'-be$, deren Messung hier, wo es sich um bb' handelt, gar nicht verlangt wird. Wollte man die Differenz $b'e'-be$ $=\Delta g$ der Linie $b'b$ gleich annehmen, so folgte dafs $b'e$ $=b'e'$ seyn müfste, was dem bekannten geometrischen Satze widerstreitet, dafs von einem Punkte aufserhalb des Kreises nach dem Kreis nicht zwei gleich lange gerade Linien gezogen werden können, die auf ein und derselben Seite

eines durch den Punkt gehenden verlängerten Halbmessers des Kreises lägen. Nur für den Fall, daſs die wachsende Linie *be* mit *a'ak* fest verbunden und stets senkrecht auf dieselbe bliebe, würde in der obigen Gleichung Δg wirklich die Zunahme von *be* bezeichnen; dieſs ist nun allerdings denkbar, läſst sich aber practisch nicht in Anwendung bringen, weil in diesem Fall der Körper, dessen Ausdehnung z. B. bestimmt werden sollte, mit der beweglichen Glasplatte fest verbunden werden müſste, um deren Bewegung zu folgen. An ein Aufkitten wird hierbei wohl Niemand denken wollen, denn wieviel würde z. B. bei einer Erwärmung dem Kitt, und wieviel dem Körper zuzuschreiben seyn? Unter der Annahme also, welche hier allein zulässig erscheint, daſs *eb* in *eb'* übergeht, wird $bb' = \Delta g$ nicht aus obiger Formel bestimmt werden dürfen, wenn man nicht gegen den oben erwähnten geometrischen Satz verstoſsen will, oder einen solchen Verstoſs nicht im Voraus gerechtfertigt hat. Es läſst sich nun aber für den vorliegenden Fall die Vergröſserung $W = \frac{\Delta r}{\Delta g}$ höchst einfach und leicht auf directem Wege bestimmen, denn hat man die Linie

$$(Cb')^2 = (Ca')^2 + (a'b')^2 = (Ch)^2 + (hb + bb')^2$$

das heiſst:

$$R^2 + (r + \Delta r)^2 = r^2 + (R + \Delta g)^2$$

mithin

$$2r\Delta r + \Delta r^2 = 2R\Delta g + \Delta g^2 \quad . \quad . \quad . \quad \text{(I.)}$$

Setzt man in diese streng richtige Gleichung den von Hrn. Petruschewsky für $\frac{\Delta r}{\Delta g}$ angenommenen Werth $\frac{R}{r}$, so ergiebt sich die Bedingung $R = r$, was sich mit der beabsichtigten Wirkung des Instruments nicht verträgt.

Die Gleichung (I) giebt nun

$$(2r + \Delta r)\frac{\Delta r}{\Delta g} = 2R + \Delta g$$

folglich

$$\frac{\Delta r}{\Delta g} = \frac{R}{r + \frac{1}{2}\Delta r} + \frac{1}{2}\frac{\Delta g}{r + \frac{1}{2}\Delta r} \quad . \quad . \quad . \quad \text{(II.)}$$

Setzt man nun hier zunächst näherungsweise

$$\frac{\Delta r}{\Delta g} = \frac{R}{r + \frac{1}{2}\Delta r}, \text{ so ist } \Delta g = \frac{(r + \frac{1}{2}\Delta r)\Delta r}{R}$$

und substituirt man diesen Werth Δg in die Gleichung II, so kommt:

$$\frac{\Delta r}{\Delta g} = W = \frac{R}{r + \frac{1}{2}\Delta r} + \frac{1}{2}\frac{\Delta r}{R},$$

wo nun $\frac{\Delta r}{\Delta g}$, oder die Vergrößserung, nur durch Gröfsen ausgedrückt ist, die bekannt, respective gemessen, sind. Bei einer wirklichen Ausführung und Anwendung des Instruments wird das Glied $\frac{1}{2}\frac{\Delta r}{R}$ wohl stets vernachlässigt werden dürfen, und man würde sich begnügen können zu setzen

$$\frac{\Delta r}{\Delta g} = W = \frac{R}{r + \frac{1}{2}\Delta r} = \frac{R}{r} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{2}\frac{\Delta r}{r}} \quad . \quad . \quad \text{(III).}$$

Wäre hier $r = 10$ Millimeter, wie Hr. Petruschewsky beispielsweise annimmt, und beobachtete man die Verschiebung der farbigen Franzen $\Delta r = 1$ Millim., so würde die von Hrn. Petruschewsky bestimmte Vergröfserung $\frac{R}{r}$ der Gleichung (III) gemäfs fast um $\frac{1}{20}$ ihres ganzen Werths zu vermindern seyn. Bei $R = 10$ Meter, $r = \Delta r = 10$ Millim. folgt $\Delta g = 0{,}015$ Millim., nach Petruschewsky aber $\Delta g = 0{,}01$ Millim., also um $\frac{1}{3}$ des ganzen Werthes zu klein.

Was nun den zweiten Punkt anbetrifft, dafs das Instrument in practischer Hinsicht nicht zu der Erwartung zu berechtigen scheint, man werde damit sehr genaue Messungen kleiner Dimensionen ausführen können, so ist zunächst zu bemerken, dafs bei dem Gebrauch, R als bekannt vorausgesetzt, es auf möglichst genaue Bestimmung von r und Δr ankommt. Die vorhergehenden Betrachtungen und die Bestimmung der Vergröfserung erfordern nun zunächst, dafs die Linie eb, deren späteres Wachsthum bestimmt werden soll, anfänglich senkrecht gegen die Platte sey; ist diefs

nicht wenigstens nahezu der Fall, und es wird in vielen Fällen gewiſs sehr schwer seyn sich davon zu versichern, so kann man nicht sagen in wie weit die obigen Bestimmungen noch richtig sind, und eine scheinbar unbedeutende Abweichung kann hier, wo es sich um die möglichst genaue Bestimmung äuſserst kleiner Gröſsen handelt, schon von nicht zu vernachlässigendem Einfluſs werden. Wird nun gar nach der ersten Bestimmung von r der Körper wieder aus dem Instrument genommen, erwärmt und wieder in das Instrument zur Bestimmung von Δr gebracht, so kann es geschehen, daſs derselbe nicht gehörig genau wieder in die frühere Lage kommt, und dadurch eine Verschiebung der Franzen im positiven oder negativen Sinne eintritt, welche einen nicht zu vernachlässigenden Fehler in Δr bewirkt. Ferner erscheint die Berührungsstelle zwischen der ebenen Platte und der cylindrischen Fläche nicht als ein äuſserst feiner dunkler Streifen, sondern derselbe hat eine sehr bemerkbare Breite, die um so gröſser ist, je gröſser der Halbmesser R genommen wurde, auch habe ich nie bemerkt, daſs dieser Streifen scharf begränzte Ränder hätte, sondern derselbe schien mir immer um so unsicherer in seiner Begränzung, je langsamer die Dicke der Luftschicht zwischen den beiden Platten zunahm, d. h. je gröſser der Halbmesser R war. Es mangelt daher an einer sicheren Marke für den Anfangspunkt von r; aber auch mit dem Endpunkt sieht es wenig besser aus, denn besonders wenn der Körper nicht äuſserst kleine Dimensionen hat, oder sich in einer sehr feinen Spitze endigt, wird man über seinen Berührungspunkt mit der Glasplatte, d. h. dem Endpunkt von r, selten ganz sicher seyn. Was nun die Bestimmung von Δr betrifft, so soll diese durch Messung der Verschiebung der farbigen oder bei homogenem Licht dunklen Streifen geleistet werden, und hierin besteht die hauptsächlichste Eigenheit des Instruments. In Bezug hierauf sagt nun Hr. Petruschewsky selbst, (S. 637) »Zur gröſseren Genauigkeit müſste man nur die Streifen beobachten, welche weiter *entfernt sind* von der Berührungslinie beider Platten, weil diese

Streifen dünner und greller bezeichnet sind». Hr. Petruschwesky erkennt also selbst an, daſs diese Streifen bei der Messung von $\varDelta r$ eine scharfe Einstellungsmarke nicht gewähren, und schon dadurch die Messung unsicher wird. Es scheint uns aber als gäbe es noch einen zweiten Umstand, der hier in Betracht kommen muſs. Die Messungen, sowohl von r als $\varDelta r$, sollen mit Hülfe eines Mikroskops vorgenommen werden, welches mit Maaſsstab und Mikrometerbewegung versehen ist. Es sey nun die optische Axe des Mikroskops senkrecht auf die ebene Platte vor ihrer Verschiebung, so läſst sich hier nicht die Einrichtung treffen, daſs das Mikroskop stets der Bewegung der Platte folge und mit seiner Axe senkrecht auf dieselbe bleibe, man wird also stets nun die Gröſse der Projection von $\varDelta r$ auf die Richtung der Bewegung des Mikroskops messen. Der hierdurch entstehende Fehler ist in dem vorliegenden Falle nun wohl jeder Zeit so gering, daſs man ihn auſser Acht lassen kann, es entspringt daraus aber noch ein anderer, von dem wir nicht dasselbe sagen möchten. Wenn nach eingetretener Verschiebung der Platte man das Mikroskop verschiebt um $\varDelta r$ zu messen, so wird, wenn die Axe desselben über den Punkt der Platte gelangt ist, welcher dem anfänglich fixirten Streifen entspricht, nicht dieser Streifen in der Axe erscheinen, da seine Beschaffenheit von der auf der Platte in diesem Punkt senkrechten Linie zwischen der Platte und dem Cylinderglase abhängt, und das Bild dieses Streifens wird etwas seitwärts liegen; stellt man nun das Mikroskop ein, bis man scheinbar wieder denselben Streifen fixirt hat, so begeht man unfehlbar einen Fehler in der Bestimmung von $\varDelta r$, der verschieden seyn wird, je nach der Lage der Platte, der Entfernung des Mikroskops von derselben und der Vergröſserung. Wie groſs nun der Einfluſs der erwähnten Fehlerquellen überhaupt auf die relative Genauigkeit des Werths von $\varDelta g$ seyn werde, dieſs läſst sich im Voraus, ohne daſs man das Instrument selbst vor sich hat, nicht übersehen, auch will es uns nicht scheinen, daſs das Instrument selbst, so wie dessen Einrichtung uns vorschwebt, die Mittel an

die Hand bieten wird, die äufserste Gränze dieser Fehlerquellen zu bestimmen, und man wird daher seine Zuflucht dazu nehmen müssen, die Resultate, welche mit dem in Rede stehenden Instrument erhalten wurden, mit andern zu vergleichen, welche man für möglichst gleiche Bedingungen durch andere Instrumente erlangt hat. Betrachten wir nun noch den Einflufs, welchen ein Fehler in der Bestimmung von r und Δr auf den Werth von Δg ausübt. Zu dem Ende nehmen wir an, dafs r mit dem Fehler ε und Δr mit dem Fehler η behaftet sey, die entsprechenden Fehler in Δg mögen mit γ und γ' bezeichnet werden.

Aus der Gleichung

$$\frac{\Delta r}{\Delta g} = \frac{R}{r + \frac{1}{2}\Delta r}$$

folgt

$$\gamma = \frac{\varepsilon \Delta r}{R}$$

und

$$\frac{\gamma}{\Delta g} = \frac{\varepsilon}{r + \frac{1}{2}\Delta r}$$

Ebenso ergiebt sich

$$\gamma' = \frac{(r + \Delta r)\eta}{R}$$

und

$$\frac{\gamma'}{\Delta g} = \frac{\eta}{\Delta r} = \frac{\eta}{2r + \Delta r}.$$

mithin die Summe der relativen Fehler

$$\frac{\gamma + \gamma'}{\Delta g} = \frac{\eta}{\Delta r} + \frac{2\varepsilon + \eta}{2r + \Delta r}$$

Demnach gehört es schon zu den günstigen Fällen, wenn sich der ganze relative Fehler auf die Gröfse $\frac{\eta}{\Delta r}$ reducirt. Wäre nun aber $\frac{\Delta r}{\Delta g}$ das Vergröfserungsverhältnifs eines gewöhnlichen Fühlhebelapparates, und η der Fehler, welcher mit diesem Apparat bei der Bestimmung von Δr gemacht wurde, so ist $\frac{\eta}{\Delta r}$ der normale Ausdruck für den relativen *Fehler in* Δg. Demnach kann man nicht sagen, dafs aus

theoretischem Gesichtspunkt das neue Mikrometer des Hrn. Petruschewsky, welches im Grunde doch auch nichts anderes ist als ein Fühlhebel mit veränderlicher Axe, und in Folge dessen mit veränderlichem Hebelarm, vor den gewöhnlichen Fühlhebeln den Vorzug verdiene, wenn ein solcher so construirt ist, dafs man dieselbe Vergröfserung wie in dem Apparate des Hrn. Petruschewsky erlangt.

Was nun letztere Instrumente mit Fühlhebeln betrifft, zu denen auch der Apparat gehört, mittelst dessen Laplace und Lavoisier die Ausdehnung verschiedener Metalle bestimmten, so möchte es schwer seyn darüber zu entscheiden, ob auch in demjenigen Falle, dafs unsere oben ausgesprochenen Zweifel gegen die Zuverlässigkeit des von Hrn. Petruschewsky angegebenen Apparates völlig unbegründet wären, dieser letztere wirklich durch »seine Genauigkeit und Empfindlichkeit«, wie es Hr. Petruschewsky scheint, »alle bis jetzt bekannten Instrumente dieser Art übertreffen mufs.« Es kann wohl solche Instrumente geben, die als bekannt angesehen werden müssen, und deren Beschreibung nicht gerade in Jedermanns Hände gekommen ist. So ist mir z. B. nie eine Beschreibung des Steinheil'schen Sphärometers mit Fühlhebel zu Gesicht gekommen, obgleich durch die Güte des Hrn. Steinheil das physikalische Kabinet der Universität Kasan schon im Jahre 1841 in Besitz eines solchen Instruments gelangte, und ich dasselbe öfter gebraucht habe. Es hat mir immer geschienen, dafs mit einem gut construirten Instrumente dieser Art es wenig Geschicklichkeit erfordert, Messungen vorzunehmen, die bis auf 0,001 Millim. untereinander übereinstimmen. Ein anderes Instrument ähnlicher Art, von dem mir ebenfalls keine Beschreibung zu Gesicht gekommen ist, sahe ich vor 29 Jahren bei einem Berliner Mechaniker, dessen Namen ich mich nicht erinnere, und der es Leptometer nannte. Dasselbe war zur Messung der Dicke von Goldplättchen bestimmt, wie sie die Vergolder brauchen, und schien seinem Zweck sehr zu entsprechen. Ein vertical stehender Fühlhebel, dessen unterer kürzerer Theil eine geringe Ueberschwere über

den längeren Zeiger hatte, und einen kleinen Kreisbogen bildete, streifte mit diesem auf eine polirte Glasplatte. Wurde auf letztere ein Goldblättchen gelegt, so gab der Fühlhebel einen starken Ausschlag. Zur genaueren Ablesung und Schätzung der kleineren Theile der Scale bewegte sich um einen über der Axe des Fühlhebels befindlichen besonderen Zapfen eine kleine Alhidade, die ein kleines Vergröſserungsglas trug. Dieser Apparat gab mir Veranlassung, daſs ich mir, als ich noch nicht im Besitz eines Sphärometers war, einst folgenden Apparat zeitweilig herstellte. Aus einer Ertel'schen Kreistheilmaschine entlehnte ich einen Fühlhebel, und lieſs an dessen messingener Grundplatte eine kleine geschliffene Glasplatte so anbringen, daſs der Fühlhebel durch eine scharfe Feder leicht gegen dieselbe gedrückt wurde. Ferner entfernte ich aus einem Gambey'schen Instrument zur Beobachtung der täglichen Variation der Magnetnadel von bekannter Construction, wie selbige vor Einführung der Spiegelapparate gebräuchlich war, die Nadel und das sie umgebende Kästchen, und lieſs auf die Marmorplatte den Fühlhebel mit weichem Wachskitt so aufkitten, daſs Theilung und Index des Fühlhebels durch das Mikroskop beobachtet werden konnten, und daſs die durch den Nullpunkt und die Axe des Fühlhebels gehende Linie möglichst nahe senkrecht auf die Richtung der Verschiebung des Mikroskops war. Ich bin nun der Ansicht, man könne dieses Instrument so abändern, daſs man die geschliffene Platte, gegen welche der Fühlhebel in der Ruhe angedrückt wird, durch eine feine Mikrometerschraube mit den nöthigen Theilungen, nach Art der Tischmikrometer der Mikroskope, verstellbar macht; versieht man nun das Mikroskop mit einem Ocularmikrometer, so wird man auch noch sehr geringe Veränderungen in der Lage des Fühlhebels messen können, besonders wenn derselbe mit einer sehr feinen z. B. auf Glas gravirten Indexlinie versehen ist. Ein solches Instrument wird jedenfalls nicht complicirter und ist für einen Künstler leichter herzustellen als ein Mikrometer nach der Idee des Hrn. Petruschewsky, wenn

letzteres einigermafsen genügen soll, und hat vor letzterer den Vortheil einer möglichen ausgedehntern Anwendung, indem es nicht nur die Messung der Veränderung einer gewissen kleinen Dimension, sondern auch die Bestimmung dieser Dimension selbst gewährt, und wie man leicht sieht, sogar mit mehrfacher Controle. Bei guter Ausführung und passenden Verhältnissen der Theile würde ein solcher Fühlhebelapparat dem Mikrometer des Hrn. Petruschewsky gewifs nicht nachstehen, und letzteres auch im Preise nicht übertreffen, denn ein auch nur einigermafsen vollkommen ausgeführtes Instrument letzterer Art mufs immer ein sehr theurer Apparat seyn. Bei der Construction solcher feiner Mefsapparate kommt es selbstverständlich auch mit auf den besonderen Zweck an, für welchen der Apparat in Anwendung kommen soll. So kann man z. B. die Einrichtung treffen, dafs das mit Ocular-Mikrometer versehene Mikroskop unbeweglich steht, oder auch, wie bei dem oben erwähnten Leptometer, es an einer Alhidade befestigen, die sich um eine Axe dreht, welche senkrecht über der Axe des Fühlhebels liegt, und dabei die Einrichtung treffen, dafs diese Alhidade wie bei den Winkelmefsinstrumenten an einem kleinen Kreisbogen geklemmt und mit Hülfe einer Schraube fein verschoben werden kann. Handelt es sich nun darum die Dicke sehr dünner Plättchen mit grofser Genauigkeit zu messen, so kann jedes gute Mikroskop, das eine möglichst feste Bauart hat, und mit einem Ocular-Mikrometer versehen ist, zur Einrichtung eines Mikrometers benutzt werden. Zu diesem Ende würde man auf der obern Platte eines Schlittentischchens, welches mit einer Mikrometerschraube versehen ist, einen kleinen Fühlhebel anbringen, so dafs die auf ein halbdurchsichtiges Plättchen eingerissene Indexlinie desselben über der Lichtöffnung des Schlittentischchens befindlich wäre und leicht in das Gesichtsfeld gebracht werden könnte, und dafs der Fühlhebel senkrecht auf der Schraube sey. Vergröfserte hier der Fühlhebel nur fünf Mal, das Mikroskop dagegen 200 Mal, so würde man ebenfalls eine 100malige Vergröfserung der Dicke des zu

messenden Plättchens haben. Aus dem Vorhergehenden leuchtet ein, wie man auch eine Linear-Theil-Maschine mittelst Fühlhebel und Mikroskop zu einem Mikrometer einrichten kann. Dafs es aber bei allen solchen Apparaten nicht nur von der möglichst sorgfältigen Ausführung von Seiten des Künstlers, sondern auch von der Geschicklichkeit des Beobachters abhängt, was mit ihnen practisch wirklich geleistet werden kann, braucht kaum erwähnt zu werden.

VI. *Ueber scheinbare Elektricitätsentwickelung durch chemische Processe; von F. C. Henrici.*

I.

Kürzlich hat Hr. Wüllner (Ann. CIX, 94) einige von ihm ausgeführte galvanische Versuche beschrieben und aus deren Ergebnissen den Schlufs gezogen, dafs die beobachteten galvanischen Ströme nur die Folge der in dem geschlossenen Bogen erzeugten chemischen Processe seyn könnten. Da ich mit Versuchen dieser Art mich ausnehmend viel beschäftigt habe, aber niemals zu einem solchen Schlufs gekommen bin, so war eine Wiederholung der fraglichen Versuche von Interesse für mich.

Im voraus erlaube ich mir zu bemerken, dafs ich mit Hrn. Wüllner ganz einverstanden bin, dafs zu jeder Erregung von Elektricität eine Störung des molecularen Gleichgewichts der Körper unbedingt erforderlich sey. Aber im Sinne der Contacthypothese wird man annehmen, dafs eine solche Gleichgewichtsstörung nicht eine Aufhebung des chemischen Zusammenhangs bewirken dürfe, sondern vielmehr nur moleculare Verschiebungen, welche schwingende Atomenbewegungen zu erzeugen, oder in vorhandenen Störungen zu bewirken vermögen, deren Fortpflanzung in darge-

botenen Leitern die elektrischen Ströme sind. Dafs solche moleculare Gleichgewichtsstörungen bei der Berührung heterogener Körper eintreten müssen, wird Niemand bezweifeln wollen, und für die Erklärung der unerschöpflichen Dauer solcher Wirkungen wird es nur der Erwägung bedürfen, dafs an eine absolute Ruhe der Körperatome nicht gedacht werden kann (schon die Wärmeausstrahlung der Körper fordert die Annahme thermischer Atomenschwingungen bei jeder Temperatur), und dafs daher eine fortdauernde Störung der vorhandenen Atomenbewegungen als nächste Wirkung der Berührung heterogener Körper und als Ursache der bei dieser stattfindenden Elektricitätserregung anzusehen ist.

Was nun Hrn. Wüllners Versuchsergebnisse betrifft, so mufs die beobachtete Wirkung (5° bis 8° Ablenkung des astatischen Nadelpaares eines Galvanometers von 4000 Windungen) als ein solches Minimum angesehen werden, dafs es hinsichtlich des Stromes der hydroelektrischen Ketten gar keine Bedeutung hätte, welche ihm Hr. Wüllner denn auch nicht beilegt, sondern darin überhaupt nur einen Fall von durch chemische Action bewirkter Elektricitätserregung zu erkennen glaubt. Hinsichtlich der Form dieser Versuche gestehe ich, dafs ich mir überhaupt nicht denken kann, dafs irgend welche chemische Processe, die in einer in einen galvanischen Bogen eingeschalteten Flüssigkeitszelle hervorgerufen werden, elektrische Ströme sollten erzeugen können, *vorausgesetzt, dafs dabei die Flüssigkeit in der Umgebung der Elektroden völlig unverändert bleibt.* Diese Bedingung aber war in Hrn. Wüllner's Versuchen in der That nicht erfüllt.

Die zur Wiederholung derselben von mir benutzte Einrichtung entsprach dem von Hrn. Wüllner beschriebenen complicirten Apparate auf die einfachste Weise; bei allen galvanischen Versuchen, welche zu Untersuchungen über die eigentliche Ursache der auftretenden Wirkungen dienen sollen, halte ich überhaupt möglichste Einfachheit der zu gebrauchenden Hülfsmittel für äufserst wichtig. Eine Glas-

röhre von ungefähr 15 Centim. Länge und 1,5 Centim. Weite wurde senkrecht aufgestellt; sie war unten durch einen Kork geschlossen, durch welchen ein Platindraht geschoben war, so dafs er etwa 1 Centim. innen vorragte. Auf dieses vorragende Ende war ein dasselbe ganz umhüllender und die Glasröhre ausfüllender Cylinder von Hollundermark und ein eben solcher nur dünnerer auf das Ende eines zweiten oben einzusenkenden Platindrahts geschoben. Die Glasröhre wurde dann mit schwefelsaurem Wasser gefüllt und beide (zuvor sorgfältig gereinigten) Platindrähte wurden mit einem Multiplicator von etwa 1430 Windungen mittelst eines Commutators verbunden, dessen federnde Einrichtung möglichst rasche Schliefsungen (und Wechsel) des galvanischen Bogens gestattet. Zur Beurtheilung der Empfindlichkeit meines Multiplicators bemerke ich, dafs die Ablenkung des astatischen Nadelpaares, mit der Stromrichtung von oben nach unten in der Glasröhre, 22° betrug, als ein feiner Kupferdraht, oben eingesenkt und die Verbindung hergestellt worden war. Nachdem sodann der obere Platindraht mit seiner Markhülle an seinen Platz eingesetzt worden und beide Platindrähte sich gut homogen erwiesen, wurden einige Zinkstückchen in die Glasröhre gebracht, welche alsbald ein lebhaftes Aufsteigen feiner Ströme von Wasserstoffgas bewirkten. Dabei zeigte sich folgendes:

1) *Zuerst* war eine Ablenkung der Multiplicatornadel *nicht* wahrzunehmen; *erst allmählich* trat eine solche ein und betrug nach einiger Zeit z. B. 10° mit einer Stromrichtung *von oben nach unten* in der Glasröhre (wie bei dem zuvor gebrauchten Kupferdrahte), also der Gasströmung entgegengesetzt;
2) Nach längerer Zeit, als die Gasströmung im Erlöschen war, erfolgte bei neuer Schliefsung der geöffnet gewesenen Kette eine Ablenkung von über 50° und nach einer Stunde unter gleichen Umständen eine solche von 47° nach gänzlich längst erloschener Gasentwickelung. Diese Thatsachen lassen den Ursprung

der beobachteten elektrischen Ströme bereits unzweideutig erkennen; sie können nur die Folge einer Polarisirung des oberen Platindrahts durch den entwickelten und rasch aufsteigenden Wasserstoff gewesen seyn, gegen welche der untere Draht (wie in Hrn. Wüllner's Versuchen) ungleich mehr geschützt war. Diese Deutung entspricht der beobachteten Stromrichtung und wird dadurch bestätigt,

3) dafs, nachdem der obere Platindraht aus der Flüssigkeit gehoben worden und eine Stunde lang abdunstend an der Luft gelegen hatte, bei Wiedereinsetzung desselben und Schliefsung der Kette eine Bewegung der Nadel von 12° *in umgekehrter Richtung* erfolgte, ein Zeichen, dafs der entwickelte Wasserstoff allmählich in geringerem Maafse auch den unteren Platindraht erreicht hatte. Hier wurde derselbe dann durch die umhüllenden Markzellen so fest gehalten, dafs nach 18 Stunden, als die andere in der Glasröhre befindliche Flüssigkeit bereits völlig frei von Wasserstoff seyn mufste, die negative Ablenkung sogar auf 30° stieg. Alsdann aber

4) der obere Draht *ohne Markhülle* in die Flüssigkeit gesenkt und *neben* demselben ein kleiner Zinkstreifen eingehängt wurde, welcher nur eine geringe Wasserzersetzung noch bewirkte, verminderte sich die negative Ablenkung fortwährend und bei einer Schliefsung des Bogens nach einer Stunde betrug die positive Ablenkung bereits wieder 25°. Auch trat diese sofort ein, wenn der obere Platindraht in die bereits mit Wasserstoff beladene Flüssigkeit eingesenkt wurde. Uebrigens ist es für den angegebenen Erfolg ganz unnöthig, den Wasserstoff durch eine chemische Action in der Flüssigkeitszelle zu erzeugen; er kann auch von aufsen beliebig zugeführt werden.

Um hinsichtlich der Wirkung des durch die Wasserzersetzung frei werdenden Wasserstoffs keine Ungewifsheit übrig zu lassen, brachte ich neben dem oberen Ende der

Glasröhre ein kleines Glasgefäſs an, füllte beide mit demselben schwefelsauren Wasser, verband beide gesonderte Flüssigkeiten durch einen Streifen von Leinen und stellte den oberen Platindraht in die Flüssigkeit des Nebengefäſses, bei welcher Einrichtung dieser Draht der Einwirkung einer Wasserzersetzung in der Röhre offenbar gänzlich entzogen war. Als ich darauf, bei geschlossenem Bogen, ein Stück Zink in die Röhre hinabfallen lieſs, entstand wohl eine lebhafte Gasentwickelung, aber die Nadel blieb unbeweglich. Erst nach Verlauf einer Stunde etwa wurde eine kleine Bewegung derselben sichtbar, aber von *negativer* Richtung, eine einfache Folge davon, daſs *jetzt nur der untere* Platindraht eine geringere Polarisation erlitten hatte; die Ablenkung nahm allmählich zu und betrug nach gänzlicher Verzehrung des Zinks 34°, am andern Morgen noch 20°. Um auch diese Wirkung zu entfernen, wurde durch den Kork am Boden der Glasröhre statt des Platindrahts ein etwa 4 Zoll langes rundes Stäbchen von Weidenholz geschoben und gut durchnäſst mit seinem unteren Ende in ein Gefäſs mit gesäuertem Wasser gestellt, in welches auch der untere Platindraht eingesenkt wurde. Bei dieser Einrichtung waren beide Drähte der polarisirenden Wirkung des in der Röhre durch Zink entwickelten Wasserstoffs entzogen und demgemäſs blieb auch jede Bewegung der Multiplicatornadel aus.

Hr. Wüllner giebt eine der von mir beobachteten entgegengesetzte Stromrichtung an. Sollte dieſs nicht auf einem Versehen beruhen? In meinen Versuchen, welche in der Form der Ausführung doch wesentlich mit Hrn. Wüllner's Versuchen übereinstimmen, fand die angegebene Stromrichtung unzweifelhaft statt.

Hr. Wüllner hat auch bei der Auflösung von Kreide galvanische Ströme beobachtet, was mir nicht gelungen ist. Als ich *nach gänzlich erneuerter Zusammensetzung des Apparats* den Bogen schloſs und sodann Kreidestückchen in die saure Flüssigkeit brachte, entstanden zwar leichte Ströme von Kohlensäure in derselben, aber die Nadel blieb völlig

unbeweglich, auch dann, als durch Stückchen von kohlensaurem Natron ein lebhaftes Aufschäumen in der Flüssigkeit bewirkt wurde. Vermuthlich war in Hrn. Wüllner's Versuchen mit Kreide etc. die Flüssigkeit in der oberen Zelle seines Apparates (welche, wie es scheint, nicht erneuert wurde) noch reichlich mit Wasserstoff beladen.

Nach sorgfältigster Prüfung der Erscheinungen mufs ich mich noch immer zu der Ueberzeugung bekennen,

»dafs bisjetzt eine Elektricitätsentwickelung durch chemische Processe *als solche* noch durch keinen Versuch erwiesen ist, während die elektrische Wirkung des Contacts durch eine grofse Zahl unzweideutiger Versuche überzeugend dargethan ist.«

Ich möchte bei dieser Gelegenheit an folgenden vorlängst von mir beschriebenen einfachen Versuch erinnern. Wenn man einen Zinkdraht und einen Eisendraht (sie mögen glänzend polirt seyn) hinreichend entfernt von einander in eine wässerige Flüssigkeit z. B. destillirtes Wasser taucht und durch einen Multiplicator verbindet, so erhält man die bekannte Stromrichtung, obgleich nicht anzugeben ist, an welchem der beiden Drähte die chemische Wirkung die stärkere ist. Dafs sie an beiden in gleicher Art stattfindet, giebt ihr Geruch nach Wasserstoff zu erkennen, wenn man sie aus der Flüssigkeit nimmt und allenfalls schwach zwischen den Fingern reibt. Läfst man nun aber unmittelbar neben dem Eisendraht einige Tröpfchen Säure einsinken, so zeigt die sofort an diesem eintretende Wasserzersetzung, dafs daselbst die Intensität der chemischen Wirkung unverkennbar ausnehmend überwiegt. Dennoch bleibt die Stromrichtung unverändert und die Ablenkung der Multiplicatornadel nimmt, wegen der Vergröfserung der Flüssigkeit, in der vorhandenen Richtung sogar noch zu. Bei Ketten aus Zinn oder Blei und Eisen ist im gesäuerten Wasser das Uebergewicht in der Intensität der chemischen Wirkung unzweifelhaft am Eisen, die Stromrichtung entspricht aber der zwischen den Metallen vorhandenen Contactwirkung.

Alle Metalle, welche in einer Flüssigkeit eine wenn auch noch so schwache Wasserzersetzung bewirken, werden eben dadurch *negativ* elektrisch, die Flüssigkeit *positiv*; dieses ist aber (wie ich früher hinreichend dargethan habe) nicht im geringsten als eine unmittelbare Folge der chemischen Action anzusehen, sondern nur die Wirkung des frei werdenden Wasserstoffs mit den fraglichen Metallen. Wenn man von zwei gleichartigen Metalldrähten dieser Art den einen mit einem feinen, die Elektricitätsleitung nicht, wohl aber die chemische Wirkung (wenn auch nur auf kurze Zeit) verhindernden Ueberzuge versieht, so ist, beim Einsenken beider (nach hergestellter Verbindung mit dem Multiplicator) in die Flüssigkeit die Richtung der auftretenden elektrischen Strömung stets von dem freien Drahte unmittelbar in die Flüssigkeit. Versieht man zwei *ungleichartige* Metalldrähte oder gerade nur den *positiveren* von beiden (z. B. den Zinkdraht im obigen Versuche) mit solchen Ueberzügen, so zeigt die Multiplicatornadel unfehlbar stets eine der Contactwirkung entsprechende Stromrichtung an, wenn die Drähte vor ihrer Einsenkung in eine Leitflüssigkeit mit dem Multiplicator verbunden wurden oder auch wenn zuerst der negativere freie und erst nach diesem der positivere überzogene Draht eingesenkt wird, was am überzeugendsten seyn wird. Bei solchen Versuchen leistet eine Vorrichtung mit zwei (nach Belieben einzeln oder verbunden in senkrechter Richtung zu bewegenden) Schiebern gute Dienste. Einen Ueberzug von der erwähnten Beschaffenheit erhält man, wenn man einen Draht in rectificirten Terpentinöl oder in eine Lösung von Guttapercha in Chloroform oder in eine Collodiumlösung taucht, langsam herauszieht und an der Luft abtrocknen läfst [1]).

Nach allem, was ich im vorigen ausgeführt habe, wird die Bemerkung fast überflüssig erscheinen, dafs man bei

1) Es mögen sich noch manche Flüssigkeiten auffinden lassen, welche beim Verdunsten solche feine Ueberzüge zurücklassen. Die angegebenen Ueberzüge zeigen die Farben dünner Blättchen.

allen feineren galvanischen Versuchen gegen die Wirkungen freien Wasserstoffs nicht genug auf seiner Hut seyn kann. Ich habe früher bereits bemerkt, dafs zwei mit einem empfindlichen Multiplicator verbundene Platindrähte das empfindlichste Prüfmittel für freien in einer Flüssigkeit enthaltenen Wasserstoff darbieten. Selbst in Gasen wird man dessen Gegenwart dadurch entdecken können.

II.

Durch eine früher mitgetheilte Reihe von Versuchen (Ann. CIV, 454) glaubte Hr. Wüllner eine bei der Lösung von Salzen entstehende Elektricitätsentwickelung nachzuweisen.

Wird die ebene Oberfläche eines Salzes mit reinem Wasser in Berührung gebracht, so ist anzunehmen, dafs an den beiderseitigen Berührungsflächen eine schwache elektrische Spannungsdifferenz entstehen wird, welche jedoch, da feste Salze Nichtleiter sind, die an ihnen haftende freie Elektricität also nicht abfliefsen kann, durch kein bekanntes Mittel wahrnehmbar gemacht zu werden vermag. Wenn nun das Salz ein lösliches ist, so dringen (weil dann die gegenseitige Anziehung zwischen den Wassertheilchen und Salztheilchen die cohäsive Anziehung der letzteren überwiegt) die Wassertheilchen in die Zwischenräume der Salzatome ein, trennen sie von einander und führen sie mit sich fort. Auch bei diesem Vorgange bietet sich für die bei der ersten Berührung etwa entbundenen Elektricitäten zu einem gesonderten Abfliefsen keine Möglichkeit. Es mufs daher für unmöglich gehalten werden, dafs durch den Procefs der Lösung von Salzen eine der Beobachtung zugängliche Entwickelung freier Elektricität bewirkt werden könne. Die von Hrn. Wüllner wirklich beobachtete Elektricitätsentwickelung kann daher nicht durch den Procefs der Lösung von Salzen entstanden seyn. Es bleibt also nur die Frage, ob sie durch die Diffusion der zunächst sich bildenden concentrirten Lösung im reinen Wasser bewirkt seyn oder ob sie etwa einen andern Ursprung gehabt haben muss?

Nun gestehe ich offen, dafs ich mir nicht klar zu machen vermag, wie in Hrn. Wüllner's Apparate eine elektrische Wirkung der Diffusion sich herausstellen konnte, da noch andere Elektricitätsquellen darin vorhanden waren und es auch auffallend erscheinen mufs, dafs die von Hrn. Wüllner beobachteten Ablenkungen nur allmählich eintraten. Jedenfalls mufsten die beiden kupfernen Elektroden sehr bald mit ungleichen Flüssigkeiten in Berührung kommen: auf die untere senkte sich fortwährend die entstehende Salzlösung herab, während die obere vorläufig in Berührung mit reinem Wasser blieb. Diesem Umstande legt Hr. Wüllner ohne Zweifel zu wenig Gewicht bei.

Ich mufs hierbei besonders darauf aufmerksam machen, dafs Hr. Wüllner Elektroden von Kupfer gebrauchte. Durch die zahlreichsten Erfahrungen habe ich mich nämlich überzeugt, dafs man bei feineren galvanischen Versuchen mit Elektroden von oxydablen Metallen niemals zu überzeugenden reinen Resultaten gelangt. Hat man auch eine gewisse Homogenität derselben mit Mühe erreicht, so ist sie doch von keiner Dauer; durch unberechenbare Vorgänge wird sie wieder zerstört. Ich bin daher immer wieder zum Platin zurückgekehrt und ziehe die Drahtform desselben (wie auch anderer Metalle bei Versuchen der fraglichen Art) vor, weil Drähte sich am leichtesten und raschesten gründlich reinigen lassen[1]), worauf alles ankommt.

Als eine andere unerläfsliche Bedingung sehe ich es an, dafs bei Versuchen, wie die in Rede stehenden sind, beide Elektroden von gleich beschaffenen Flüssigkeiten umgeben seyen und wenigstens längere Zeit hindurch bleiben, was in Hrn. Wüllner's Versuchen nicht der Fall war.

Bei Erfüllung dieser Bedingungen läfst sich aber keine Einrichtung ersinnen, durch welche die Diffusion einer Salzlösung innerhalb eines galvanischen Bogens *blofs nach einer Seite hin* möglich gemacht werden könnte, was doch ge-

1) Abspühlen derselben in reinem Wasser, Trocknen zwischen Fliefspapier und Abreiben mittelst feinen mit Bimsstaub bestreuten Leders führt leicht zum Ziele.

schehen müſste, um eine vollständige Wirkung von derselben zu erhalten. Alles was sich erreichen läſst, ist, daſs man nach der einen Seite Hindernisse anbringt, durch welche die Diffusion nach dieser Seite hin wenigstens beträchtlich verzögert wird, so daſs eine Differenzwirkung eintritt, deren etwaige Erfolge sich beobachten lassen.

Allen diesen Erfordernissen entspricht der zu den im Vorigen mitgetheilten Versuchen gebrauchte einfache Apparat bestens; ich habe ihn daher auch zur Wiederholung der Wüllner'schen Diffusionsversuche benutzt, dabei jedoch die Vorsicht gebraucht, einen ziemlich langen, eng anschlieſsenden Pfropfen von Hollundermark auf den unteren Platindraht in der Glasröhre hinabzuschieben, durch welchen die Diffusion der darauf zu legenden Salze nach unten gewiſs wirksamst verzögert wurde, während sie nach oben unbehindert war. Als Lösungsmittel gebrauchte ich destillirtes Wasser mit einem Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure (zur Verbesserung der Leitung).

Nachdem alles gehörig vorbereitet war, wurde der galvanische Bogen geschlossen, wobei die beiden Platindrähte sich gut homogen zeigten. Sodann lieſs ich einige Stückchen Kochsalz in die Röhre hinabfallen, welche, auf dem Markboden angekommen, sofort sich zu lösen begannen. Bei diesem Vorgange zeigte die Multiplicatornadel *nicht die allergeringste Bewegung*, weder anfangs noch später. Nach Verlauf einiger Zeit fügte ich einige Stückchen doppelt schwefelsauren Kalis, dann später Stücke von Eisenvitriol und wieder Stücke von doppeltchromsaurem Kali hinzu, so daſs allmählich die verschiedenartigsten Salze nicht nur in Lösung und Diffusion übergingen, sondern unter ihnen auch chemische Wirkungen eintreten muſsten. Durch alle diese Vorgänge wurde die Multiplicatornadel *nicht im geringsten afficirt*. Die allmählich eintretende gesättigt gelbe Farbe der Lösung (von dem entstehenden Eisenchlorid herrührend) lieſs deren ungehinderte Verbreitung nach oben und ihr fast ganz gehindertes Eindringen nach unten sehr deutlich erkennen. Ich lieſs nun alles ruhig stehen und

sah von Zeit zu Zeit nach, ob irgend eine Spur elektrischer Strömung wahrzunehmen wäre, habe eine solche aber noch nach 24 Stunden nicht entdecken können, obgleich ich dabei jedesmal meinen federnden Commutator in Anwendung brachte. An eine Elektricitätsentwickelung durch Diffusion concentrirter Salzlösungen vermag ich hiernach nicht zu glauben.

Was die bei der Berührung oxydabler Metalle mit Flüssigkeiten eintretende Elektricitätsentwickelung betrifft, so ist es ganz unmöglich, dafür allgemeinere Kategorien aufzustellen. Die bedeutende Rolle, welche der etwa frei werdende Wasserstoff dabei spielt, habe ich im Vorigen bereits hinlänglich erörtert. Eine andere einflufsreiche Wirkung tritt ein, wenn ein Metall sich chemisch oder elektrisch mit Oxyd belegt. Ist dieses Oxyd in einer gegebenen Flüssigkeit nicht löslich und bildet es an dem Metalle ein zusammenhängendes einigermafsen leitendes Häutchen, so tritt die zwischen ihm und dem Metalle erfolgende Contactwirkung zu den bereits vorhandenen elektromotorischen Wirkungen hinzu und kann, bei elektromotorisch wenig verschiedenen Metallen, sogar eine Umkehrung der normalen Stromrichtung zur Folge haben. Diefs ist z. B. der Fall, wenn man oxydirtes Zink mit Cadmium oder Aluminium [1]) in Lösungen von kohlensauren oder ätzenden Alkalien zu einer Kette verbindet; es erfolgt ein anomaler Strom von kürzerer oder längerer Dauer, je nach der Dicke der am Zink haftenden Oxydhaut und der Concentration der Lösung. Mit reinem Zink erhält man nur die normale Stromrichtung.

Tritt eine secundäre Wirkung allmählich ein, so hat man anfangs die normale Stromrichtung, welche dann aber bald in die entgegengesetzte übergeht. So verhält es sich bei der (früher von mir untersuchten) Kupfer-Wismuth-

1) Das Aluminium ist keineswegs, wie man es dem Erdmetalle zutrauen sollte, ein besonders positives Metall; nach meinen Versuchen steht es in reinem und gesäuertem Wasser und in kohlensaurer Natronlösung zwischen Cadmium und Zinn in der elektromotorischen Reihe.

kette in gesäuertem Wasser; beim Einsenken dieser Metalle tritt zunächst die normale Stromrichtung auf, geht aber, in Folge des am Kupfer entbundenen Wasserstoff, alsbald in die entgegengesetzte über. Das Kupfer gehört zu den das Wasser schwach zersetzenden Metallen (Ann. LXXIX, S. 568).

Wenn der durch chemische oder elektrische Wirkung am Metalle entstandene Ueberzug *nicht* leitend ist, so hört die elektrische Strömung mehr oder weniger rasch auf. Dieses ist der Fall bei der früher viel besprochenen von Faraday bemerklich gemachten Combination von Eisen und Platin in Schwefelkaliumlösung, bei welcher die elektrische Unthätigkeit nach Ohm's Versuchen durch einen am Eisen äufserst rasch entstehenden Ueberzug von nichtleitendem Schwefeleisen bewirkt wird. Demgemäfs erhält man bei dieser Combination eine normale Stromrichtung, wenn man das Eisen innerhalb der Flüssigkeit bei geschlossener Kette mit einem scharfen Glasstückchen schabt (Ohm), oder auch wenn man es vor dem Einsenken mit einem feinen Ueberzuge versieht.

Erscheinungen der hier besprochenen Art können aber auch aus einer von einem Metalle ausgeübten sogenannten katalytischen Wirkung entspringen. So habe ich früher (bei Gelegenheit der Beschäftigung mit Faraday's unthätiger Kette) gefunden, dafs reines Platin in Berührung mit Schwefelkaliumlösung eine Wasserzersetzung in derselben dadurch veranlafst, dafs es aus der Lösung an seiner Oberfläche Schwefel ausscheidet. Taucht man nämlich einen reinen Platindraht in Schwefelkaliumlösung, spült ihn in reinem Wasser ab und prüft ihn dann galvanisch mit einem andern frisch gereinigten Platindraht in schwach gesäuertem Wasser, so erfolgt eine Ablenkung der Galvanometernadel im Sinne des an dem ersten haftenden Wasserstoffs. Ohne Zweifel ist die Bindung des Kaliums im Schwefelkalium nur schwach (schon die atmosphärische Kohlensäure löst sie); beim Lösen desselben in Wasser mufs

nothwendig eine kräftige Anziehung zwischen dem schwach gebundenen Kalium und dem Sauerstoff des Wassers eintreten, welche nur einer geringen Unterstützung bedarf, um die Verbindung des letztern mit dem Wasserstoff aufzuheben, und diese Unterstützung wird durch die Gegenwart des Platins geboten, dessen Wirkung entweder in einer Anziehung des Schwefels, oder in einer bloſsen Verdichtung der Lösung an seiner Oberfläche oder in beiden bestehen wird.

Diese Bemerkungen werden genügend erkennen lassen, wie einfluſsreich bei galvanischen Erscheinungen das Hinzukommen fremdartiger Wirkungen seyn und daſs es nicht gelingen kann, für die elektromotorischen Wirkungen bei der Berührung der Metalle mit verschiedenen Flüssigkeiten allgemeine Kategorien aufzufinden.

Ein nicht uninteressantes Beispiel zu dieser Aussage liefert unter andern die galvanische Verbindung der Lösungen von doppelt schwefelsaurem und doppelt chromsaurem Kali mit Zink oder Zinn oder Eisen oder Kupfer etc. Alle diese Metalle werden von dem doppelt schwefelsauren Kali stark angegriffen (Zink und Eisen entbinden in der Lösung Wasserstoffgas), von dem doppelt chromsauren Kali dagegen nicht; letztes wirkt daher auf sie seiner Stelle in der elektromotorischen Reihe entsprechend, *positiv* erregend, das doppelt schwefelsaure Kali dagegen *negativ* erregend, im Widerspruch mit seiner Stelle in der elektromotorischen Reihe durch die secundäre Wirkung des frei werdenden Wasserstoffs. Beide Wirkungen unterstützen einander; wenn man also die beiden die Lösungen enthaltenden Gefäſse durch Leinenstreifen oder Bügel von weichem Holze (wodurch die Mischung der Flüssigkeiten wirksam verhindert wird, wenn sie vorher mit destillirtem Wasser benetzt wurden) verbindet und dann je zwei Drähte von einem der genannten Metalle in sie einsenkt, so erhält man recht ansehnliche Ablenkungen der Galvanometernadel in dem entsprechenden Sinne. Solche Erfolge sind unschwer vorher zu sehen, wenn man die eintretenden

Einzelwirkungen kennt, deren Ermittelung durch die im Vorigen angegebenen Hülfsmittel ausnehmend erleichtert wird.

VII. *Ueber eine neue Interferenzerscheinung dicker Platten; von Dr. Paul Zech.*

Wenn man zwei gleich dicke planparallele Glasplatten unter einem kleinen Winkel zusammenstellt und zwischen dieselben ungefähr in der Richtung der Kante des Winkels hindurchsieht gegen eine helle Fläche, so beobachtet man Interferenzstreifen, deren Erscheinung sogleich an die zweier gekreuzten Gypsplatten im Polarisationsmikroskop erinnert. Die Erklärung dieser Erscheinung, die ich zuerst bei Prof. Reusch in Tübingen sah, ist Gegenstand dieses Aufsatzes.

Im Band 109 dieser Annalen S. 70 habe ich Formeln aufgestellt für die Intensität des an einer planparallelen Platte reflectirten Lichts. Diese Formeln wurden durch Betrachtung einer einfallenden, gebrochenen und reflectirten *Welle* gefunden, jeder der unendlich vielen einfallenden Strahlen giebt unendlich viele reflectirte Strahlen, nämlich keinmal oder einmal oder zweimal u. s. w. an der zweiten Gränzfläche reflectirte; die Resultante aller diesen Strahlen zugehörigen Schwingungen ist die der reflectirten Wellenebene zugehörige Schwingung. Daraus folgt, dafs in jenen Formeln unmittelbar die Erscheinungen der Interferenz liegen. Bisher wurde die Interferenz bei dünnen Platten in reflectirtem Licht in der Art behandelt, dafs man nur den keinmal und den einmal an der zweiten Gränzfläche reflectirten Strahl betrachtete und ihren Gangunterschied bestimmte. Dunkelheit entsteht, so oft

$$d \cos \alpha' = k \frac{\lambda'}{2}$$

wobei d die Dicke der Platte, α' der Brechungswinkel, k eine beliebige ganze Zahl und λ' die Wellenlänge des betrachteten homogenen Lichts für Glas.

Diese Formel ergiebt sich aus beiden Theorien und man kann sich leicht Rechenschaft geben, warum sie gültig bleibt auch wenn man die innen vielfach reflectirten Strahlen noch hereinzieht. Einmal nämlich ist die Intensität dieser vielfach reflectirten Strahlen sehr gering und zweitens, wenn man einen r mal und einen anderen s mal im Innern reflectirten Strahl betrachtete, so ist der Gangunterschied:

$$2\,(s-r)\,d\cos\alpha'$$

also Dunkelheit, so oft:

$$d\cos\alpha' = k\,\frac{\lambda'}{2(s-r)}$$

Bei dem Newton'schen Versuch erhält man also durch die Interferenz dieser zwei Strahlen viel mehr dunkle Ringe, aber immer fällt der $(s-r)$te Ring zusammen mit einem Ring, den die gewöhnliche Betrachtung giebt.

Aus diesen zwei Bemerkungen ergiebt sich, dafs die vollständigere Betrachtung von der gewöhnlichen sich besonders in der Intensität der hellen Ringe unterscheidet, da für die ersteren in den Zwischenraum zwischen die dunkeln Hauptringe noch schwache dunkle Ringe fallen, welche die zweite vernachlässigt. Ferner sieht man, dafs, wenn es sich blofs um die Form nicht um die wechselnde Intensität der Ringe handelt, die Vernachlässigung der innen mehrmal reflectirten Strahlen gestattet ist.

Ich gehe nun zur Erklärung der angeführten Erscheinung. Es falle auf die erste Glasplatte ein Lichtstrahl A, er giebt zwei reflectirte B und C, der erste keinmal, der zweite einmal innen reflectirt; diese zwei Strahlen fallen auf die zweite Platte und geben vier reflectirte Strahlen. Verfolgt man die umgekehrte Richtung, so geben diese vier Strahlen als einfallende gedacht den einzigen A und interferiren, wenn der Gangunterschied nicht grofs ist. Da die Platten dick sind und nahezu parallel, so können Strahlen nur interferiren, wenn sie dieselbe Zahl von Reflexion er-

litten haben, also nur der Strahl D, durch Reflexion von B im Innern der zweiten Platte, und der Strahl E, durch Reflexion von C an der Vorderfläche der zweiten Platte entstanden.

Der Gangunterschied der Strahlen B und C ist nun nach den obigen Bezeichnungen:

$$2\,d \cos \alpha'$$

der Gangunterschied der durch die zweite Platte hervorgebracht wird, ist:

$$2\,d \cos \alpha'_{,}$$

wenn $\alpha'_{,}$ der neue Brechungswinkel, der nicht viel verschieden ist von α', da die Platten nahezu parallel sind.

Folglich der Gangunterschied der Strahlen D und E:

$$2\,d\,(\cos \alpha' - \cos \alpha'_{,}).$$

Für das Auge, welches in der Richtung A sieht, findet Dunkelheit statt, so oft:

$$2\,d\,(\cos \alpha' - \cos \alpha'_{,}) = k\,.\,\lambda.$$

Aus dieser Bedingungsgleichung ist die Form der dunkeln Linien abzuleiten.

Man nehme die Kante des Flächenwinkels der zwei Platten zur Axe der y, die Axe der x in einer Gränzebene der ersten Platte senkrecht zur Axe der y, die Axe der z senkrecht zu beiden andern. Da es sich nur um Richtungen handelt, so kann man den unter dem Winkel α im Azimuth w gegen die Ebene der xz einfallenden Strahl durch den Ursprung gelegt denken: bewegt sich dann der reflectirte in den von den drei positiven Axen gebildeten Raum, so ist seine Gleichung:

$$\frac{x}{\cos w} = \frac{y}{\sin w} = \frac{z}{\cot \alpha}$$

Ist ferner die Gränzebene der zweiten Platte:

$$z = x \operatorname{tg} \mu,$$

so ist deren Normale:

$$z = -\,x \cot \mu$$

und der Einfallswinkel $\alpha_{,}$ für die zweite Platte gegeben durch:

$$\cos \alpha_{1} = \sin \mu \cos w \sin \alpha - \cos \mu \cos \alpha$$

Setzt man $\frac{nk\lambda'}{2d} = \vartheta$, wobei n das Brechungsverhältniſs ist, so hat man jetzt als Bedingungsgleichung:

$$(1).\quad \sqrt{n^2 - \sin^2\alpha} - \sqrt{n^2 - 1 + (\sin\mu\cos w\sin\alpha - \cos\mu\cos\alpha)^2} = \vartheta.$$

Denkt man sich nun das Auge auf der Axe der y, so sieht es für ein constantes ϑ eine dunkle Linie auf eine zur xz Ebene parallele Ebene projicirt. Da das Auge stets noch in der Richtung der Axe der y sieht, so kann man die Coordinaten x und z dieser dunkeln Linie ausdrücken durch:

$$(2).\quad x = f\sin\alpha\cos w \qquad z = f\cos\alpha,$$

wo f die Sehweite des Auges ist.

Eliminirt man aus (1) und (2) die Winkel α und w, so hat man die gesuchte Linie. Bequemer ist es, die Linie auf andere zu beziehen, welche zu den Platten symmetrisch liegen. Dieſs geschieht, indem man die Axen um den Winkel $\frac{1}{2}\mu$ dreht. Sind ξ und ζ die neuen Coordinaten, so ist:

$$x = \xi\cos\tfrac{1}{2}\mu - \zeta\sin\tfrac{1}{2}\mu = f\sin\alpha\cos w$$
$$z = \xi\sin\tfrac{1}{2}\mu + \zeta\cos\tfrac{1}{2}\mu = f\cos\alpha,$$

also nach einigen Umformungen:

$$f\vartheta = \sqrt{[(n^2-1)f^2 + (\xi\sin\tfrac{1}{2}\mu + \zeta\cos\tfrac{1}{2}\mu)^2]} - \sqrt{[(n^2-1)f^2 + (\xi\sin\tfrac{1}{2}\mu - \zeta\cos\tfrac{1}{2}\mu^2)]}.$$

Schafft man die Wurzeln weg, so ergiebt sich endlich:

$$16\xi^2\zeta^2\sin^2\tfrac{1}{2}\mu\cos^2\tfrac{1}{2}\mu - 4f^2\vartheta^2[(n^2-1)f^2 + \xi^2\sin^2\tfrac{1}{2}\mu + \zeta^2\cos^2\tfrac{1}{2}\mu] + f^4\vartheta^4 = 0$$

oder

$$[4\xi^2\sin^2\tfrac{1}{2}\mu - f^2\vartheta^2][4\zeta^2\cos^2\tfrac{1}{2}\mu - f^2\vartheta^2] = 4f^4\vartheta^2(n^2-1)$$

und dieſs ist die Gleichung der gesuchten Linien in der einfachsten Form.

Bedenkt man, daſs $f\vartheta$ stets klein ist gegen ξ und ζ, so kann man $f^2\vartheta^2$ in den zwei Factoren links weglassen und man hat:

$$\xi\zeta = \pm\frac{f^2\vartheta\sqrt{n^2-1}}{\sin\mu}$$

d. h. zwei Systeme gleichseitiger Hyperbeln, deren Asymptoten die Coordinatenaxen sind, und darin liegt der Grund der Aehnlichkeit mit der Erscheinung bei gekreuzten Gypsplatten.

Es möge mir gestattet seyn, hier noch einen Nachtrag zu meiner letzten Abhandlung im 109. Bande anzufügen, und zwar zur No. 7. Es sind nämlich in diesen Annalen Bd. 58, S. 453 Beobachtungen von **Brewster** über Farben dünner Plättchen erwähnt, welche ebenfalls in den Formeln 29 bis 36 enthalten sind.

1. Bei einer Wasserschicht auf Flufsspath verschwinden die Ringe, wenn das einfallende Licht senkrecht zur Einfallsebene polarisirt ist, und der Einfallswinkel 53° 11′ oder 78° 4′ beträgt (S. 458). Der erste Winkel ist der Polarisationswinkel des Wassers, also hat man in den Formeln 29 bis 36:

$$\alpha' = \tfrac{1}{2}\pi - \alpha \text{ und } m = 45^\circ$$
$$\gamma - f = \gamma' \text{ und } \gamma + f_0 = -\gamma'$$

und nach Formel 32:

$$s_0 = s\,\frac{\cos(45+n)}{\cos(15-n)}$$

d. h. die Intensität des zurückgeworfenen Lichts ist unabhängig von γ' oder von der Dicke der Wasserschicht, es giebt keine farbigen Ringe. Dieses Resultat beruht darauf, dafs, wenn die Wasserschicht kein Licht reflectirt, mit dem am Flufsspath reflectirten Licht keine Interferenz entstehen kann.

Ebenso unterbleibt die Interferenz, wenn das Licht auf den Flufsspath unter dessen Polarisationswinkel aus dem Wasser auffällt, also wenn:

$$\alpha'' = \tfrac{1}{2}\pi - \alpha', \text{ oder } n = 45^\circ.$$

Diefs geschieht beim Einfallswinkel 78° 4′ auf Wasser.

2. Auch bei andern Einfallswinkeln, als den Polarisationswinkeln der zwei Substanzen können die Ringe zum Verschwinden gebracht werden, indem man das Licht unter

einem bestimmten Azimuth polarisirt. Z. B. bei einer Wasserschicht auf schwarzem Glas, dessen Polarisationswinkel 56° 45′ ist, erhält man keine Ringe, wenn das Licht im Azimuth 79° polarisirt unter dem Polarisationswinkel einfällt (S. 461).

Nimmt man die Intensität des einfallenden Lichts zur Einheit, so geben die Formeln 29 bis 36:

$$s_0^2 = 0{,}003814 \frac{\operatorname{tg}^2 \gamma'}{1 + 1{,}004 \operatorname{tg}^2 \gamma'}$$

$$\sigma_0^2 = 0{,}005789 \frac{1 + 0{,}2604 \operatorname{tg}^2 \gamma'}{1 + 0{,}8824 \operatorname{tg}^2 \gamma'}$$

Sowohl das senkrecht zur Einfallsebene als das in derselben polarisirte Licht giebt Ringe. Es ist aber für $\operatorname{tg}\gamma' = 0$:

$$s_0^2 = 0 \text{ und } \sigma_0^2 = 0{,}005789$$

für $\operatorname{tg}\gamma' = \infty$ ist:

$$s_0^2 = 0{,}003799 \text{ und } \sigma_0^2 = 0{,}001708$$

d. h. bei dem senkrecht zur Einfallsebene polarisirten Licht erhält man Ringe, deren Intensitäten 0 zum Minimum und 0,003799 zum Maximum haben, bei den in der Einfallsebene polarisirten Ringen, deren Intensitäten 0,005789 zum Maximum und 0,001708 zum Minimum haben. Diese Ringe fallen zusammen und die Gesammtintensität $(s_0^2 + \sigma_0^2)$ ist:

0,005789 für $\operatorname{tg}\gamma' = 0$ und 0,005507 für $\operatorname{tg}\gamma' = \infty$,

d. h. es entstehen Ringe, deren Intensität zwischen 0,0058 und 0,0055 wechselt und darum für das Auge nicht bemerkbar sind.

Für einen beliebigen Einfallswinkel findet man das Azimuth, in welchem das Licht polarisirt seyn mufs, damit die Ringe verschwinden, wenn man ausdrückt, dafs die Gesammtintensität $(s_0^2 + \sigma_0^2)$ für $\operatorname{tg}\gamma' = 0$ und für $\operatorname{tg}\gamma' = \infty$ denselben Werth hat. Diefs giebt nach den Formeln 32 bis 36, wenn das gesuchte Azimuth φ ist:

$$\sin^2 \varphi \frac{\cos^2(m+n)}{\cos^2(m-n)} + \cos^2 \varphi \frac{\cos^2(\mu+\nu)}{\cos^2(\mu-\nu)} = \sin^2 \varphi \frac{\sin^2(m-n)}{\sin^2(m+n)} + \cos^2 \varphi \frac{\sin^2(\mu-\nu)}{\sin^2(\mu+\nu)}$$

woraus:

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\sin(m+n)\cos(m-n)}{\sin(\mu+\nu)\cos(\mu-\nu)}\sqrt{-\frac{\sin 4\mu \sin 4\nu}{\sin 4m \sin 4n}}.$$

Wendet man diese Formel auf den eben behandelten Fall an, so ergiebt sich $\varphi = 79^{\circ}\,23'$, während Brewster sagt: »etwa $79^{\circ}\,0'$«.

3. Endlich finden sich S. 462 Beobachtungen über eine Seifenschicht auf Diamant. Die Resultate giebt folgende Tabelle:

Einfallswinkel	Azimuth der Polarisationsebene		
	beobachtet	nach Brewster's Formel	nach meiner Formel
55° 52′	90° 0′	90° 0′	90° 0′
60	73 0	74 27	74 7
65	68 30	67 49	67 28
67 43	66 20	65 10	64 50
70	63 30	63 14	64 4
75	59 15	58 23	59 14

Brewster's Formel beruht darauf, dafs er annimmt (S. 463), die zwei Lichtbündel, aus deren Interferenz die Ringe sich bilden, seyen für den vorliegenden Fall senkrecht zu einander polarisirt und darum entsteht keine Interferenz.

VIII. *Ueber die Umstände, unter denen der kohlensaure Kalk sich in seinen heteromorphen Zuständen, als Kalkspath, Aragonit und Kreide abscheidet;* *von* Gustav Rose.

(Aus den Monatsberichten der Königl. Preuſs. Academie der Wissenschaften zu Berlin vom Juli 1860.)

Nachdem der Verfasser in den beiden ersten Theilen seiner Abhandlung *über die heteromorphen Zustände der kohlensauren Kalkerde* [1]) das Vorkommen des kohlensauren Kalks und namentlich des Aragonits in der anorganischen und der organischen Natur beschrieben hatte, geht er nun zu den Versuchen über, die er angestellt hat, um wo möglich die Umstände kennen zu lernen, unter denen sich der kohlensaure Kalk in den drei verschiedenen Zuständen, in denen er auftreten kann, als Kalkspath, Aragonit und Kreide, d. i. als rhomboëdrischer, rhombischer und amorpher kohlensaurer Kalk, bildet. Er beschreibt jetzt nur einen Theil dieser Versuche, und behält sich die Beschreibung der übrigen bis zu einer andern Gelegenheit vor.

Versuche über das Verhalten des kohlensauren Kalks bei hoher Temperatur mit Fluſsmitteln und für sich.

Wenn man ein Gemenge *von gleichen Atomgewichten von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali* im Platintiegel über der Gaslampe erhitzt und in die Masse, nachdem sie vollkommen in Fluſs gerathen ist, einige kleine Messerspitzen von geglühtem *Chlorcalcium* hineinschüttet, so lösen sich dieselben darin ohne Aufbrausen vollständig auf. Wenn man die geschmolzene Masse erkalten läſst, und ein Stück davon in Wasser von der gewöhnlichen Temperatur thut, so löst es sich darin nach und nach bis auf einen pulverförmigen Rückstand von kohlensaurem Kalk auf. Untersucht

1) Vergl. die Abhandlungen der Academie von 1856, S. 1 und von 1858, S. 65.

man denselben unter dem Mikroskop bald nach der theilweisen Auflösung der geschmolzenen Masse, so sieht man, dafs derselbe aus lauter ganz kleinen Kügelchen besteht; nach einiger Zeit sind dieselben gröfser geworden und in 24 Stunden, und in anderen Fällen in noch viel kürzerer Zeit, in lauter schön krystallisirte einzelne oder zu mehreren zusammengehäufte Rhomboëder umgewandelt; sie sind also nun Kalkspath geworden.

Wenn man ein anderes Stück der geschmolzenen Masse in kochendes Wasser wirft, eine Zeit lang kocht, und nun den Rückstand unter dem Mikroskop untersucht, so besteht derselbe aus kleinen Prismen von Aragonit, unter welchen sich in der Regel wohl einzelne Rhomboëder von Kalkspath befinden, aber keine Kugeln. Läfst man den Rückstand unter der Lösung oder wenn man diese abgegossen hat, unter reinem Wasser stehen, so ändern sich die Prismen nach und nach in eine reihenförmige Zusammenhäufung von kleinen Rhomboëdern um, und bilden nun ebenfalls Kalkspath. Diese Erscheinungen sind also in Uebereinstimmung mit denen, welche man erhält, wenn man die Auflösungen von kohlensaurem Natron und Chlorcalcium miteinander mischt, und wie sie von dem Verfasser in seiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand in Poggendorff's Annalen [1]) beschrieben sind.

Wenn man in das geschmolzene kohlensaure Kali-Natron etwas *zerriebenen Kalkspath* oder auch kleine *rhomboëdrische Bruchstücke von Kalkspath* thut, so löst sich derselbe darin vollständig und ohne Brausen auf, und giebt nun bei der Auflösung in kaltem und heifsem Wasser vollkommen dieselben Erscheinungen, als hätte man Chlorcalcium hinzugesetzt, und wie sie so eben beschrieben sind. Da sich der hinzugesetzte Kalkspath in dem geschmolzenen kohlensauren Kali-Natron ganz auflöst, so ändert es in den Resultaten auch nichts, ob man statt des Kalkspaths, Aragonit oder Kreide hinzusetzt.

Wenn man *oxalsauren* Kalk bei schwacher Rothgluth

1) Von 1837 Bd. 42, S. 354.

erhitzt, so ändert sich derselbe, nachdem das Wasser, welches er enthält, entwichen ist, unter Erscheinung einer kleinen blauen schnell verlöschenden Flamme von Kohlenoxydgas in kohlensauren Kalk um. Unter dem Mikroskop untersucht, besteht derselbe aus eben solchen kleinen Kügelchen, wie bei den vorigen Versuchen [1]), und er behält in diesem Fall auch dieses Ansehen, wenn man ihn in Wasser schüttet, und damit stehen läfst, und selbst damit kocht. Er verändert sich nicht in Kalkspath.

Die beschriebenen Versuche hatten also nie rhomboëdrischen Kalk unmittelbar geliefert; da derselbe aber nach den bekannten schon im Jahre 1804 angestellten Versuchen von James Hall gebildet wird, wenn man Kreide oder dichten Kalkstein einer hohen Hitze bei hohem Drucke aussetzt, so beschlofs der Verfasser diese zu wiederholen, wozu Hr. Werner Siemens ihm mit grofser Bereitwilligkeit die Hand bot. Hr. Siemens stampfte trockne Schlämmkreide in ein Stück eines Flintenlaufes ein, verschlofs dasselbe an beiden Enden hermetisch, setzte es dem Feuer eines von ihm neu construirten Gasofens aus, in dem man gröfsere Massen Platins mit Leichtigkeit schmelzen kann. Während des Versuches platzte der Lauf, an der Spalte erschien eine kleine blaue Flamme, offenbar von gebildetem Kohlenoxydgas, worauf der Lauf aus dem Ofen genommen wurde. Die angewandte Kreide wurde bei Oeffnung des Laufes zu einer dichten, lichte blaulichweifsen, im Bruche schwach glänzenden mit Sprüngen durchsetzten Masse zusammengebacken gefunden, die auf der Oberfläche mit einer dünnen schneeweifsen, erdigen, an der dichten Masse scharf abschneidenden Rinde, und auch auf den Sprüngen mit kleinen weifsen erdigen Partien bedeckt war. Diese wie auch die Rinde bestanden aus caustischem Kalk; die dichte Masse war aber wie die genaue Untersuchung erwies, in chemischer Hinsicht

1) Und wie der oxalsaure Kalk selbst, da derselbe ebenfalls amorph ist, und aus kleinen Kügelchen besteht. Der oxalsaure Kalk verändert, wenn er in kohlensauren umgewandelt wird, unter dem Mikroskop sein Ansehen gar nicht.

nicht verändert, und auch ihrem äufseren Ansehen nach nur scheinbar verschieden, denn unter dem Mikroskop zeigte sie dieselben kleinen Kügelchen, und durchaus dieselbe Beschaffenheit, wie die ungeglühte Kreide. Die angewandte Kreide war also durch das Glühen in dem verschlossenen Flintenlauf wohl etwas zuammengebacken, sonst aber wesentlich nicht verändert, und keinesweges Kalkspath geworden.

Als der Versuch mit kleinen rhomboëdrischen Stückchen Kalkspaths wiederholt wurde, mufste er wieder unterbrochen werden, da auch diefsmal der Flintenlauf platzte. Herausgenommen, waren die kleineren Stücke mit Beibehaltung ihrer Form ganz in caustischen Kalk umgeändert, die gröfseren nur auf der Oberfläche, das Innere war, ungeachtet es doch einer grofsen Hitze eine beträchtliche Zeit ausgesetzt gewesen, unverändert geblieben, und schnitt wieder an der weifsen erdigen Masse der Oberfläche scharf ab.

Dasselbe beobachtete der Verfasser auch unter andern Verhältnissen. Hr. Mitscherlich hatte ihm Kalksteinstücke von Rüdersdorf mitgetheilt, die durch den Kalkofen gegangen, ohne, weil sie zu grofs waren, völlig durchgebrannt worden zu seyn. Sie hatten einen Kern von ungebranntem Kalk behalten, der aber, wie die Untersuchung ergab, völlig unveränderter dichter Kalkstein war, wie der nicht im Ofen gewesene Kalkstein.

Es scheint daher aus diesen Versuchen wohl hervorzugehen, dafs *Kreide und dichter Kalkstein durch hohe Temperatur in verschlossenen Räumen sich in deutlich krystallinischen Kalkspath nicht umändern lassen, und überhaupt der rhomboëdrische kohlensaure Kalk auf sogenanntem trocknen Wege sich nicht bildet.* Vergleicht man genau die Beschreibung der Versuche Hall's [1]) sowie auch die, welche Buchholz [2]) später über diesen Gegenstand anstellte, so wird es sehr wahrscheinlich, dafs auch sie nichts anders als der Verfasser erhalten und die zusammengebackene sonst

1) Gehlen: Neues allgem. Journ. d. Chem., Bd. 5, S 287.
2) Gehlen: Journ. f. Chem. u. Phys., Bd. 1, S. 271.

aber unveränderte Kreide für krystallinischen Marmor gehalten haben. So häufig man die Versuche von Hall auch angeführt, und zur Erklärung geologischer Erscheinungen, so wie zur Aufstellung ganzer Theorien benutzt hat, so waren sie doch eigentlich nie wiederholt und bestätigt [1]) und die von dem Verfasser angestellten Versuche zeigen, wie voreilig jenes Verfahren gewesen ist. Allerdings ist nicht zu läugnen, dafs an der Gränze mit dem Granit und Basalt der dichte Kalkstein und die Kreide öfter verändert und in Marmor umgeändert sind, wie am Paradiesbacken bei Drammen in Norwegen und bei Belfast in Irland, aber man kann die Umänderungen nicht der blofsen Hitze zuschreiben, und es müssen offenbar noch andere Agentien mitgewirkt haben; Folgerungen, zu denen Bischof, wenn auch auf anderm Wege, ebenfalls gekommen ist [2]).

Versuche mit einer Auflösung von kohlensaurem Kalk in kohlensaurem Wasser.

Der Verfasser bediente sich zu diesen Versuchen einer Auflösung, die von Hrn. Soltmann in seiner Anstalt künstlicher Mineralwasser dargestellt und ihm bereitwilligst zur Verfügung gestellt war.

Wenn man eine solche Auflösung in ein grofses Becherglas giefst, und in dem Zimmer bei der gewöhnlichen Temperatur ruhig stehen läfst, so bildet sich bei der nur allmählich und langsam stattfindenden Gasentwickelung, die 6 bis 8 Tage anhält, auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine dünne Decke, und am Boden ein schwacher Bodensatz von neutralem kohlensauren Kalk.

Betrachtet man die Decke unter dem Mikroskop, so sieht man, dafs sie entweder nur aus sehr vollkommen ausgebildeten und verhältnifsmäfsig grofsen Hauptrhomboëdern von *Kalkspath* besteht, oder mit gröfseren und kleineren

1) Buchholz machte seine Beobachtung nur zufällig bei der Bereitung von caustischem Kalk aus Kreide, die bei dem Versuche nicht durchgebrannt worden war.

2) Lehrbuch der chemischen u. physikalischen Geologie Bd. II, S. 1019.

Scheiben gemengt ist, die eine runde, oder mehr noch einen welligen Rand und in dem Mittelpunkt eine kleine Kugel oder ein kleines Rhomboëder, was oft schwer zu entscheiden ist, enthalten [1]).

Der Bodensatz besteht nur aus ganz kleinen Kugeln, die sich in diesem Fall, ohne sich zu verändern, durch ein Filtrum von der Flüssigkeit trennen, und darauf trocknen lassen, so dafs sie aufbewahrt werden können; er ist also *Kreide.*

Giefst man die Auflösung des kohlensauren Kalks in ein Becherglas und stellt dasselbe in den geheizten Stubenofen, so findet sogleich eine starke Gasentwickelung statt, die 6 bis 8 Stunden dauert, und nun ebenfalls die Bildung einer Decke auf der Flüssigkeit und eines Bodensatzes zur Folge hat. Die Decke besteht aber nun vorzugsweise aus spiefsigen Krystallen von *Aragonit*, die oft stern und büschelförmig zusammengruppirt sind, und neben diesen aus sechsseitigen Tafeln, die mehr oder weniger regelmäfsig ausgebildet, nicht selten aber sehr nett sind. In einigen Fällen sind auch einige Kalkspathrhomboëder darunter, doch ist diefs in der Regel nicht der Fall.

Der Bodensatz besteht aus nichts anderem als aus den Hauptrhomboëdern des *Kalkspaths*, die nicht so grofs sind wie die, welche sich bei der gewöhnlichen Temperatur an der Decke bilden, aber auch sehr gut ausgebildet sind. Aragonitprismen oder Kreidekugeln befinden sich darunter nicht. *Kalkspath bildet sich also hier auch bei höherer Temperatur*, aber er bildet sich nicht blofs an dem Boden des Becherglases, denn auch die an der Decke sich bildenden sechsseitigen Tafeln sind für nichts anderes als Kalkspath und nicht etwa für wasserhaltigen kohlensauren Kalk zu halten, da sie über der Spirituslampe so stark erhitzt, dafs das Wasser entweichen müfste, sich nicht ver-

1) Die blofsen Rhomboëder bilden sich vorzugsweise aus concentrirteren, die Gemenge mit den Scheiben in weniger concentrirteren Flüssigkeiten; daher letztere stets neben den Rhomboëdern bei der sich bildenden zweiten Decke entstehen, wenn man die erste abgehoben hat.

ändern. Auf eine gleiche Weise verhalten sich auch die Scheiben an der Decke der kalten Auflösung, daher auch sie für Kalkspath zu halten sind. Die Scheiben und Tafeln bilden sich immer nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit, was für ihre Entstehung eine Bedingung zu seyn scheint.

Dampft man die frische Auflösung in einer Platinschale ab oder ein, so erhält man die schon in des Verfassers erster Abhandlung in Poggendorff's Annalen beschriebenen Erscheinungen, Aragonitprismen und Rhomboëder, Scheiben und sechsseitige Tafeln von Kalkspath [1]), welche beide letztern aber hier ein oft untereinander sehr verschiedenes Ansehen haben; zuweilen haben sie ganz das Ansehen von Schneesternen, oder den regelmäfsig baumförmigen Gestalten Werner's, bald sind sie Scheiben mit rundem oder welligem Rande, bald sind sie ganz blattförmig. Bei den Sternen und Scheiben ist der Kern in der Mitte oft ganz ringförmig, und bei den blattförmigen Gestalten sitzt dieser oft ganz an der Seite, und die Blätter selbst haben sich oft an Aragonitnadeln, die in diesem Falle oft sehr gekrümmt sind, angelegt, was immer anzeigt, dafs sie sich später als diese gebildet haben.

Durch die Verdunstung einer Auflösung des kohlensauren Kalkes bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur kann man also alle drei Zustände erhalten, in denen sich der kohlensaure Kalk bildet; bei der Verdunstung in der gewöhnlichen Temperatur erhält man an der Oberfläche der Auflösung Rhomboëder, oder Rhomboëder und Tafeln von Kalkspath, an dem Boden Kugeln von Kreide; bei der Verdunstung in höherer Temperatur an der Oberfläche Prismen von Aragonit und Tafeln von Kalkspath, und an dem Boden nur Rhomboëder von Kalkspath.

Bildung von Kalkspath auf nassem Wege bei höherer Temperatur.

Da Kalkspath am Boden des Gefäfses entsteht, wenn man die Auflösung von kohlensaurem Kalk in den geheitz-

1) Vgl. auch darüber die erste Abhandlung des Verf. Taf. IV, Fig. 10.

ten Stubenofen stellt, so sieht man, dafs sich derselbe unter Umständen auch bei höherer Temperatur bildet. Eine solche Bildung von Kalkspath findet aber unter ähnlichen Verhältnissen auch auf andere Weise statt. So z. B. wenn man eine Auflösung von zweifach kohlensaurem Natron mit einer Auflösung von Chlorcalcium versetzt und die entstandene milchige Flüssigkeit gleich darauf kocht; man erhält auf diese Weise nur Rhomboëder von Kalkspath ohne die geringste Menge von Aragonit, dagegen wenn man die Fällung von neutralem kohlensaurem Natron durch Chlorcalcium kocht, man nur Aragonit oder Aragonit mit nur geringen Mengen von Kalkspath erhält. Ferner wenn man eine heifse Auflösung von Chlorcalcium in Wasser mit reinem Ammoniak versetzt, und in den geheitzten Stubenofen stellt. Durch Anziehung von Kohlensäure bildet sich dann bald eine Decke von kohlensaurem Kalk auf der Oberfläche, die aber nur aus kleinen Rhomboëdern von Kalkspath besteht.

Es scheint also, dafs *sich auf nassem Wege bei höherer Temperatur der kohlensaure Kalk als Kalkspath nur dann abscheidet, wenn er mit einer Atmosphäre von kohlensaurem Gase umgeben ist oder sich unter einer Entwickelung von kohlensaurem Gase abscheidet.*

Bestimmung der Temperatur, bei welcher der kohlensaure Kalk sich aus seinen Auflösungen als Kalkspath oder Aragonit ausscheidet.

Um einigermafsen die Temperatur zu bestimmen, bei welcher sich der kohlensaure Kalk aus seiner Auflösung in kohlensaurem Wasser als Kalkspath oder Aragonit ausscheidet, wurde Wasser in einer grofsen Silberschale bei einer bestimmten Temperatur erhalten, und die Auflösung des kohlensauren Kalks in so kleinen Mengen nach und nach hinzugegossen, dafs durch den Zusatz die Temperatur des Wassers sich nicht merklich veränderte, oder sehr bald wieder auf den alten Punkt kam. Es wurde zu jedem Versuche stets eine besondere mit der Auflösung gefüllte Flasche genommen. Nach dem letzten Zusatze wurde das

Wasser noch eine Zeit lang auf der bestimmten Temperatur erhalten, und der Niederschlag sodann abfiltrirt und getrocknet.

1) In kochendem Wasser bildeten sich auf diese Weise fast nur kleine Prismen von Aragonit mit nur sehr wenigen Kalkspathrhomboëdern.

2) In Wasser von 90° C. waren die Aragonitprismen etwas gröſser, die Kalkspathrhomboëder aber noch seltener als bei 1.

3) In Wasser von 70° C. erschienen die Rhomboëder schon vorherrschend; die Prismen waren offenbar in geringerer Menge enthalten, sie waren ferner gerade, aber kleiner als in 2, auch fanden sich schon einzelne Sterne mit einer kleinen Kugel in der Mitte, oder Blätter, die sich an Aragonitprismen angelegt hatten.

4) In Wasser von 50° waren die Rhomboëder in noch gröſserer Menge vorhanden, die Aragonitprismen zwar in geringerer Menge, aber dicker und häufig gekrümmt, Sterne und Blätter von Kalkspath schon ziemlich häufig.

5) In Wasser von 30° bildete sich gar kein Aragonit, es entstanden gröſstentheils Rhomboëder von bedeutenderer Gröſse, als bei den früheren Versuchen und auſserdem Blätter und Scheiben, die öfter zusammengerollt waren.

Hiernach bildet sich also bei Kochhitze und bei 90° vorzugsweise Aragonit; bei niederer Temperatur nimmt die Bildung des Aragonits ab und die des Kalkspaths zu; es bilden sich zuerst neben den Prismen des Aragonits nur Rhomboëder von Kalkspath, bei 70° fängt schon neben den Rhomboëdern die Bildung von Sternen und Blättchen an; diese nimmt von nun an zu, und ist am stärksten bei 30°, wo die Aragonitbildung ganz aufgehört hat. Kugeln ohne Sterne und Scheiben bilden sich auf diese Weise gar nicht. *Hiernach liegt also die Gränze der Aragonitbildung* zwischen 50 und 30° C.

Hiermit sind noch bei weitem nicht die Versuche erschöpft, die der Verfasser zur Ermittelung der Umstände,

unter denen die verschiedenen heteromorphen Zustände des kohlensauren Kalks sich bilden, angestellt hat und noch fortsetzt; er enthält sich daher für jetzt noch weitere Resultate als die schon angeführten aus den angegebenen Versuchen zu ziehen, da diefs zweckmäfsiger bei der bald stattfindenden Beendigung dieser Untersuchung erfolgen wird.

IX. *Beiträge zur Kenntnifs der Constitution der Zuckersäure und der Weinsäure;* *von W. Heintz.*

In seiner Abhandlung über die Bildung von Weinsäure aus Milchzucker und Gummi [1]), welche so reich ist an interessanten neuen Thatsachen, widerspricht Liebig einer Angabe, welche ich in meiner Inauguraldissertation *de acido saccharico ejusque salibus*, meiner organisch-chemischen Erstlingsarbeit, welche auch in diesen Ann. Bd. 60, S. 315 abgedruckt ist, gemacht habe. Diefs hat mich veranlafst, die Frage über die Constitution der Zuckersäure noch einmal aufzunehmen, wobei ich zu den in dem Folgenden enthaltenen Resultaten gelangt bin, welche nur zum Theil den von Liebig ausgesprochenen Ansichten entsprechen.

Die Zuckersäure, welche von Scheele entdeckt und für Aepfelsäure gehalten, von Doebereiner [2]) für eine eigenthümliche Säure erklärt und mit dem Namen Zuckersäure belegt, von Guérin Varry [3]) unter dem Namen Hydroxalsäure beschrieben, dann von Erdmann [4]) für eine Modification der Weinsäure gehalten worden ist, wurde,

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 1*.
2) Doebereiner zur pneumatischen Chemie Bd. 2, S. 34.
3) Ann. d. Pharm. Bd. 8, S. 24*.
4) Ann. d. Pharm. Bd. 21, S. 1*.

nachdem Hefs [1]) der hypothetischen wasserfreien Säure die Zusammensetzung $O^6 H^4 O^7$ beigelegt hatte, woraus ihre Isomerie mit der Schleimsäure erschlossen wurde, von Thaulow [2]) für eine fünfbasische Säure erklärt, der im hypothetisch wasserfreien Zustande die Formel $C^{12} H^5 O^{11}$ zukomme. Schon Hefs [3]) zeigte, dafs die Behauptung Thaulow's von der Fünfbasicität der Zuckersäure, die übrigens einzig und allein auf je eine Analyse zweier besonders dargestellten Portionen desselben Bleisalzes gegründet war, sich nicht experimentell bestätigen lasse, weil man, der Darstellungsmethode seines fünfbasischen Bleisalzes folgend, Salze von ganz verschiedener Zusammensetzung erhalte, je nachdem man das essigsaure Bleioxyd in geringerem oder gröfserem Ueberschufs anwendete, das Gemisch kürzere oder längere Zeit kochte, eine Thatsache, die ich in meiner oben citirten Abhandlung vollkommen bestätigt fand, und die auch durch die folgenden Versuche bestätigt wird. Hefs erklärte die Thatsache der Bildung eines an Bleioxyd so reichen Salzes, wie es Thaulow analysirt und auch er selbst dargestellt hat, durch eine Veränderung der Zuckersäure. Es gelang ihm nämlich nicht, aus der durch Schwefelwasserstoff aus diesem Bleisalz abgeschiedenen Säure das leicht krystallisirbare saure Kalisalz der Zuckersäure wieder zu gewinnen. In der That hatte Thaulow wunderbarer Weise versäumt den Nachweis zu führen, dafs das vermeintliche fünfbasische Bleisalz die Zuckersäure noch unverändert enthalte, was offenbar zuvor hätte geschehen müssen, wenn eine so aufsergewöhnliche Behauptung, wie die der Fünfbasicität einer Säure, aufgestellt werden sollte.

Bei meinen Versuchen über dieses Bleisalz fand ich, Hefs entgegen, dafs wirklich aus der durch Schwefelwasserstoff daraus abgeschiedenen Säure saures zuckersaures Kali wieder gewonnen werden kann. Es war daher die

1) Ann. d. Pharm. Bd 26, S. 1*.
2) Ann. d. Pharm. Bd. 27, S. 113*.
3) Ann. d. Pharm. Bd. 30, S. 302*.

Beantwortung der Frage, welche Constitution ihm zugeschrieben werden müsse, von Neuem von Interesse.

Das von mir damals dargestellte Bleisalz hatte folgende Elementarzusammensetzung;

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	10,89	10,82	—
Wasserstoff	1,17	1,17	—
Sauerstoff	11,82	11,86	—
Bleioxyd	76,12	76,15	76,22
	100.	100.	

Bei der Zersetzung desselben durch Schwefelwasserstoff hatte ich eine Flüssigkeit erhalten, die schwach den Geruch nach Essigsäure besaſs. Das daraus gewonnene Destillat gab in der That, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, die bekannte Reaction mit Eisenchlorid und setzte auf Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxydul Krystalle ab, die ganz denen des essigsauren Quecksilberoxyduls gleich erschienen. Dieſs führte mich zu der Annahme, ein Gehalt an essigsaurem Bleioxyd müsse die abnorme Zusammensetzung des Salzes bedingt haben. Allein in diesem Falle hätte ich auf sechs Atome Kohlenstoff mehr als vier Atome Wasserstoff gefunden haben müssen, während ich etwas, aber freilich nur unbedeutend weniger erhalten hatte. Bei fernerer Untersuchung des von mir dargestellten Salzes fand ich darin merkliche Mengen Kohlensäure, und nun glaubte ich, die oben angebenen elementaranalytischen Resultate durch die Annahme genügend erklären zu können, daſs das Salz ein Gemisch von zuckersaurem, kohlensaurem und essigsaurem Bleioxyd wäre.

Eine indirecte Bestätigung der Gegenwart der Essigsäure in dem Niederschlage war mir die Entdeckung eines constant zusammengesetzten zucker-salpetersauren Bleioxydes von der Formel $(C^{12}H^{8}O^{14}+2PbO)+2(\text{N}O^{5}+PbO)$, einer Verbindung, welche neuerdings auch Liebig[1]) beobachtet hat.

Liebig bestreitet jetzt die Gegenwart von Essigsäure

1) A. a. O. S. 10*.

in dem Thaulow'schen Salze, während er die der Kohlensäure, freilich nur in sehr geringer Menge, bestätigt, und belegt diefs durch Versuche. Da ich der Richtigkeit meiner Angabe, dafs in dem von mir untersuchten Salze Essigsäure enthalten war, vollkommen gewifs war, so schien es mir wahrscheinlich, dafs der Niederschlag nur unter gewissen, noch unbekannten Umständen Essigsäure enthalten möchte, wenn man aber genau nach der von Liebig angewendeten Methode verfährt, davon frei erhalten wird.

Um zuerst die Ueberzeugung zu gewinnen, dafs Liebig's Angabe richtig ist, stellte ich das Salz genau nach seiner Vorschrift dar, wendete aber möglichste Vorsicht an, um die Aufnahme von Kohlensäure zu verhindern. Zu dem Ende filtrirte ich in eine kochend filtrirte und stets im Kochen erhaltene Lösung von 80 Grm. essigsauren Bleioxyds die ebenfalls kochende Lösung von 10 Grm. sauren zuckersauren Ammoniaks allmählich ein und liefs die Mischung, während die Schale gut zugedeckt war, drei Stunden lang stark kochen. Als darauf das Kochen unterbrochen wurde, senkte sich der weifse, pulverige Niederschlag schnell zu Boden. Die überstehende Flüssigkeit ward sogleich, ohne dafs das Deckglas entfernt wurde, abgegossen, und ausgekochtes, noch kochend heifses Wasser zu dem Rückstande hinzufiltrirt. Nachdem diese Mischung von Neuem einige Zeit gekocht hatte, ward sie wiederum decanthirt, und diefs noch dreimal wiederholt. Dann ward der Niederschlag auf ein Filtrum gebracht, und so lange mit kochendem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht mehr gebräunt wurde. Ein Theil des Niederschlags ward dann geprefst, getrocknet, und nachdem die vollkommene Abwesenheit der Kohlensäure festgestellt war, der quantitativen Analyse unterworfen, wobei folgende Resultate erhalten wurden.

I. 0,8017 Grm. desselben hinterliefsen 0,6097 Grm. Bleioxyd und 0,0303 Grm. Blei. Im Ganzen waren also in der angewendeten Substanz 0,6423 Grm. oder 80,12 Proc. Bleioxyd.

II. 0,6063 Grm. lieferten 0,3453 Grm. Bleioxyd und 0,1301 Grm. Blei. Hiernach enthält die Substanz 0,4855 Grm. oder 80,08 Proc. Bleioxyd.

III. 0,7619 Grm. gaben 0,2546 Grm. Kohlensäure, 0,0412 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,4735 Grm. Bleioxyd und 0,1266 Grm. Blei, entsprechend 0,06944 Grm. oder 9,11 Proc. Kohlenstoff, 0,00458 Grm. oder 0,60 Proc. Wasserstoff und 0,6099 Grm. oder 80,05 Proc. Bleioxyd.

Diese Analysen lehren, dafs ich ein ganz eben so zusammengesetztes Salz, wie Liebig unter Händen hatte, wie folgende Zusammenstellung ersichtlich macht.

	I.	II.	III.	nach Liebig.
Kohlenstoff	—	—	9,11	9,04
Wasserstoff	—	—	0,60	0,63
Sauerstoff	—	—	10,24	10,33
Bleioxyd	80,12	80,08	80,05	80,00
			100.	100.

Der nicht getrocknete Theil des erhaltenen Bleisalzes, der etwa noch 30 Grm. betragen mochte, wurde durch Schwefelwasserstoff vollkommen zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat eine Nacht bei sehr gelinder Wärme sich selbst überlassen. Es roch nicht nach Essigsäure. Bei der Destillation ging allerdings ein schwach saures Wasser über, das aber so wenig Säure enthielt, dafs, als bis zur Syrupdicke des Rückstandes abdestillirt war, schon einige Tropfen Barytwasser genügten, um die Säure des Destillats zu sättigen. Beim Verdunsten der neutralen Flüssigkeit blieb eine nur äufserst geringe Menge eines Salzes zurück, die nur zu einigen wenigen Reactionsversuchen benutzt werden konnte. Zunächst vermuthete ich, eine Spur der kochenden Flüssigkeit möchte übergespritzt seyn. Indessen nach Zusatz von Schwefelsäure zu einer Probe erzeugte ein der Mischung genäherter mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteter Glasstab merkliche Nebel, so dafs die Gegenwart einer flüchtigen Säure entschieden angenommen werden mufs. Ferner auf Zusatz von Silberlösung und Ammoniak zu einer anderen Probe entstand beim Kochen allerdings eine Schwär-

zung durch ausgeschiedenes Silber, aber kein Silberspiegel, welcher unter diesen Umständen durch die Zuckersäure gebildet wird. Dieselbe Reduction trat übrigens auch ohne den Ammoniakzusatz ein. Die Lösung reducirte auch Quecksilberchlorid im Kochen zu Quecksilberchlorür, so dafs man versucht ist, die Gegenwart von Ameisensäure in diesem Salze zu vermuthen, während Essigsäure darin nicht angenommen werden darf. Weitere Versuche waren unmöglich, da das Material durch diese wenigen schon mit nur äufserst geringen Mengen angestellten vollkommen consumirt war.

Hiernach ist Liebig's Angabe gegründet, wonach man nicht annehmen darf, das nach seiner Methode dargestellte Salz enthalte Essigsäure oder eine wesentliche Menge einer flüchtigen organischen Säure. Die Frage, wie es zuging, dafs das früher von mir untersuchte Bleisalz, welches freilich eine andere Zusammensetzung besafs, als das nun von Liebig und mir analysirte, Essigsäure enthielt, während dieses doch frei davon ist, kann ich jetzt nicht mehr mit Bestimmtheit beantworten, da nach 16 Jahren der Verlauf der Untersuchung im Einzelnen mir nicht mehr im Gedächtnifs seyn kann. Indessen scheint es mir nach den Beobachtungen, welche ich neuerdings gemacht habe, wahrscheinlich, dafs sich bei meinem Versuch anfangs das später zu erwähnende in der Kochhitze zusammenklebende Bleisalz gebildet hatte, welches bei nicht hinreichend anhaltendem Kochen nicht vollkommen in das pulverige Salz umgewandelt worden war, und selbst nach dem Auswaschen noch wesentliche Mengen der viel essigsaures Bleioxyd enthaltenden Mutterlauge einschlofs. Tieferes Interesse hat diese Frage auch nicht mehr, da von Liebig der Beweis geführt ist, dafs ein sehr basisches Bleisalz der Zuckersäure existirt, welches von Essigsäure ganz frei ist und daher durch die Annahme, diese Bleisalze seyen Gemische von zucker-, kohlen- und essigsaurem Bleioxyd, ihre Zusammensetzung entschieden nicht erklärt werden kann.

Wichtig aber ist nun, zu ermitteln, welche Constitution

das nach Liebig's Methode dargestellte und nach seiner Meinung constant zusammengesetzte Bleisalz eigentlich habe. Zunächst ist die Frage zu stellen, ob die Zuckersäure darin noch enthalten ist, ob also sie selbst oder eine charakteristische Verbindung derselben daraus wieder dargestellt werden kann. Wie schon oben erwähnt, hatte Hefs das Gegentheil behauptet, mir aber war es gelungen, aus dem von mir früher analysirten Salze saures zuckersaures Kali wieder zu erhalten. Liebig hat dagegen diesen Körper aus seinem Bleisalz nicht wieder erzeugen können.

Aus dem Rückstande der oben erwähnten Destillation, welcher bei dieser Operation übrigens braun geworden war, gelang es mir mit Leichtigkeit bedeutende Mengen sauren zuckersauren Kalis mit allen seinen Eigenschaften wieder zu gewinnen. Es bedurfte nur der Neutralisation der Hälfte dieser Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali und des Zusatzes der anderen Hälfte um sofort braun gefärbte Krystalle desselben abzuscheiden, die durch Umkrystallisiren mit Thierkohle leicht rein weifs erhalten wurde. Zum Ueberflufs habe ich dieses Salz der Analyse unterworfen, und folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2105 Grm. desselben lieferten 0,2055 Grm. Kohlensäure, 0,0712 Grm. Wasser. Weil sich das Salz aufserordentlich aufbläht, wenn es erhitzt wird, so konnte das Kali nicht in dem Schiffchen, in welchem es in das Verbrennungsrohr gebracht war, gewogen werden. Deshalb wurde es durch eine besondere Probe bestimmt. Der Gehalt des dabei erhaltenen kohlensauren Kalis an Kohlenstoff mufs den aus der Kohlensäure berechneten Kohlenstoffprocenten hinzugerechnet werden. 0,3214 Grm. hinterliefsen 0,0884 Grm. kohlensauren Kalis. Hiernach enthielt das Salz 29,01 Proc. Kohlenstoff, 3,76 Proc. Wasserstoff und 18,76 Proc. Kali.

II, Aus 0,2263 Grm. erhielt ich 0,0637 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 0,04339 Grm. oder 19,18 Proc. Kali.

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	29,01	—	29,02	12 C
Wasserstoff	3,76	—	3,62	9 H
Sauerstoff	48,47	—	48,36	15 O
Kali	18,76	19,18	19,00	1 KO
	100.		100.	

Ich habe also nicht nur aus dem früher von mir analysirten, sondern auch aus dem Bleisalz, welches genau nach der von Liebig angewendeten Methode dargestellt worden war, und auch vollkommen die Zusammensetzung besafs, welche dieser ihm zutheilt, saures zuckersaures Kali wieder darstellen können. Man darf daher wohl annehmen, dafs darin Zuckersäure in unzersetztem Zustande enthalten ist.

Liebig leugnet die Möglichkeit nicht, dafs dem so sey, trotz seines entgegengesetzten Resultats, weil er meint, die Zersetzung der Zuckersäure bei seinem Versuch könne auch nach ihrer Abscheidung durch die Schwefelsäure beim Sieden vielleicht durch den Einflufs einer kleinen Menge beigemengter Schwefelsäure eingetreten seyn. Dafs die Zuckersäure schon beim Sieden in wässeriger Lösung ohne Gegenwart von Schwefelsäure etwas zersetzt wird, lehrt mein Versuch, denn die Bräunung der Flüssigkeit ist eben nur dadurch zu erklären. Allein beim Einkochen bis zur Syrupsdicke wird nur so wenig davon zersetzt, defs es mit Leichtigkeit gelingt, einen grofsen Theil derselben in das reine Kalisalz überzuführen.

Es schien mir von Interesse zu untersuchen, wie sich Zuckersäure beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verhält, ob sie dadurch vielleicht in der That einer vollständigen Zersetzung unterliegt, und ob die eintretende Umsetzung der Ansicht Liebig's die Zuckersäure sey eine mit einem Kohlehydrat gepaarte Wein- oder Oxalsäure, günstig ist oder ihr widerspricht. Zu dem Ende kochte ich etwa 10 Grm. Zuckersäure mit Wasser, dem 3 Grm. concentrirte Schwefelsäure beigegeben war, 48 Stunden unausgesetzt. Das dabei gewonnene Destillat war gänzlich indif-

ferent gegen Lackmuspapier. Eine flüchtige Säure hatte sich nicht gebildet.

Die von der Destillation rückständige Flüssigkeit war tief braun gefärbt und enthielt einen bedeutenden braunen, amorphen Bodensatz, der aber nicht flockig war, wie die Humussubstanz, welche durch Kochen von Traubenzucker mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure entsteht. In der Hitze des kochenden Wassers wird die Substanz dickflüssig. Sie ist harzartig. Denn in absolutem Alkohol löst sie sich bis auf einen sehr geringen Rückstand auf. Aus dieser Lösung wird sie durch Wasser wieder gefällt, wenn sie concentrirt angewendet wird. Sie verhält sich daher entschieden anders als Huminsäure. Aether färbt sie gelb, löst sich darin aber schwerer als in Alkohol. Auch Alkalien lösen sie mit tief brauner Farbe leicht auf. Durch Säuren wird sie aus dieser Lösung als amorpher Niederschlag wieder gefällt. Die Bildung einer harzartigen Substanz aus den Derivaten des Zuckers hat bedeutendes pflanzenphysiologisches Interesse. Deshalb wäre eine nähere Untersuchung dieses Körpers sehr wünschenswerth gewesen. Bis jetzt habe ich aber davon zu geringe Mengen besessen, um die Arbeit nach dieser Richtung hin weiter verfolgen zu können.

Die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem eine Probe den Nachweis geliefert hatte, dafs Oxalsäure darin nicht vorhanden war, mit Barythydrat gesättigt. Der erhaltene Niederschlag ward auf ein Filtrum gebracht und ausgewaschen.

Die filtrirte Flüssigkeit wurde verdunstet, wobei ein brauner Rückstand blieb, der in kaltem Wasser nur zum Theil löslich war. Er wurde deshalb nochmals in Wasser gelöst, die geringe Menge des ungelösten durch Filtration entfernt und nun von Neuem abgedampft, wobei ein brauner amorpher, gummiartiger zerreiblicher Körper rückständig blieb, der nicht frei von Baryt war. Um diesen zu entfernen, löste ich ihn noch einmal in wenig Wasser, und fügte zu der Lösung Alkohol, der eine starke bräunliche Fällung veranlafste, während die Flüssigkeit farblos war. Auf Zu-

satz von Wasser löste sich ein grofser Theil des Niederschlags. Das Ungelöste, welches abfiltrirt wurde, enthielt reichlich Baryt; aber das Filtrat enthielt diese Basis ebenfalls. Dieses Filtrat gab mit Kupferchlorid einen schmutzig grünen, durch Kalihydrat blau werdenden aber sich nicht lösenden Niederschlag, der durch Kochen mehr grünlich wurde. Neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd gaben damit Niederschläge, die im Ueberschufs des Lösungsmittels zum Theil löslich waren. Auch Alkohol präcipitirte, wie schon erwähnt, die Flüssigkeit, nach Entfernung des darin enthaltenen Baryts durch verdünnte Schwefelsäure aber nicht mehr.

Nachdem nun die von diesen Versuchen restirende Flüssigkeit auf ein kleines Volum gebracht war, wurde sie mit etwa dem doppelten Volum Alkohol gefällt. Beim Verdunsten des Filtrats im Wasserbade blieb ein Rückstand, welcher aber noch immer reichlich Baryt enthielt und, nochmals in sehr wenig Wasser gelöst, durch Alkohol immer noch gefällt wurde. Die von diesem letzten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde der Verdunstung überlassen. Es blieb nur eine äufserst geringe Menge immer noch Baryt enthaltender Substanz zurück.

Der Niederschlag, welcher zuletzt durch Alkohol entstanden war und der nun keine Zuckersäure mehr enthalten konnte, da das Barytsalz derselben selbst in verdünntem Alkohol unlöslich ist, wurde mit verdünntem Alkohol gewaschen, ausgeprefst und der Analyse unterworfen, obgleich er noch bräunlich gefärbt war. Seine Menge war zu gering, als dafs es möglich gewesen wäre, seine Reinigung zu versuchen. Die Analyse lieferte folgende Zahlen.

0,1906 Grm. Substanz lieferten 0,1672 Grm. Kohlensäure und 0,036 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,0002 Grm. Kohle und 0,1130 Grm. kohlensaurer Baryt, entsprechend 0,05268 Grm. oder 27,64 Proc. Koklenstoff 0,004 Grm. oder 2,10 Proc. Wasserstoff nnd 0,08776 Grm. oder 46,04 Proc. Baryterde.

	Gefunden	Berechnet	
Kohlenstoff	27,64	28,66	8 C
Wasserstoff	2,10	1,79	3 H
Sauerstoff	24,22	23,88	5 O
Baryterde	46,04	45,67	1 BaO
	100.	100.	

Es versteht sich von selbst, dafs ich auf die Formel $C^8 H^3 O^5 + BaO$ keinen Werth lege. Einmal war die analysirte Substanz nicht rein, dann aber stimmen auch die gefundenen Zahlen mit den berechneten wenig vollkommen überein. Man sieht aber, dafs der Sauerstoff- und Wasserstoffgehalt der Säure dieses Barytsalzes im Verhältnifs zum Kohlenstoffgehalt weit geringer ist, als in der Zuckersäure, woraus sie entstand. Diefs erklärt sich am leichtesten durch Kohlensäure und Wasserbildung. Etwa folgende Gleichung könnte die Zersetzung der Zuckersäure unter dem Einflufs der kochenden verdünnten Schwefelsäure bei Luftzutritt deutlich machen:

$$C^{12} H^{10} O^{16} + 4 O = C^8 H^4 O^6 + 6 HO + 4 CO^2.$$

Wäre die Formel $C^8 H^4 O^6$ für das Hydrat dieser Säure wirklich richtig, so besäfse sie dieselbe Zusammensetzung, wie die von Boedeker und Struckmann [1]) bei der Oxydation des Milchzuckers in alkalischer Lösung erhaltene Pectolactinsäure. In der That sind die Eigenschaften des Barytsalzes beider Säuren sehr ähnlich. Beide sind nicht krystallisirbar, leicht löslich in Wasser, aus dieser Lösung durch Alkohol in Flocken fällbar. Es fanden sich aber auch gewichtige Unterschiede, wie einmal der, dafs obiges Barytsalz bei der Fällung durch Alkohol flockig bleibt, das pectolactinsaure Salz aber firnifsartig zusammenklebt, und dann der, dafs jenes bei 100° C. kein Wasser zurückhält, dieses dagegen 6 Atome. Die Natur dieser Säure bestimmt auszumitteln, mufs späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Der oben erwähnte Barytniederschlag wurde mit so viel

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 100, S. 281.*

verdünnter Schwefelsäure gekocht, dafs die filtrirte Lösung etwas Schwefelsäure enthielt. Diese wurde dann vorsichtig mit so viel Barytwasser versetzt, dafs die von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit frei sowohl von Baryt als von Schwefelsäure war und nun zur Hälfte mit kohlensaurem Kali gesättigt. Beim Verdunsten der Lösung schieden sich grofse Mengen sauren zuckersauren Kalis aus, das schwierig zu reinigen war. Es mufste drei Mal mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt werden, bis es ganz weifs war. Bei diesem Umkrystallisiren sorgte ich dafür, dafs möglichst wenig des Salzes verloren ging, indem ich stets die Rückstände der Krystallisation nach Möglichkeit zum Krystallisiren zu bringen suchte, um falls die Zuckersäure zum Theil in Weinsäure übergegangen seyn sollte, die Gegenwart dieser an dem zu grofsen Gehalt wenigstens des letzten Anschusses des reinen Salzes an Kali erkennen zu können.

Die Resultate der Analysen des so gewonnenen Salzes sind folgende:

I. 0,2898 Grm. der zuerst angeschossenen Krystalle hinterliefsen beim Glühen 0,0802 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 0,05469 Grm. oder 18,87 Proc. Kali.

II. 0,1732 Grm. des letzten Anschusses hinterliefsen dabei 0,0478 Grm. kohlensauren Kalis. Das Salz enthielt also 0,03259 Grm. oder 18,81 Proc. Kali.

Das saure zuckersaure Kali enthält 19,00 Proc. Kali.

Aus diesen Resultaten folgt, dafs die Zuckersäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure einer ähnlichen Zersetzung unterliegt, wie die ist, welche sie erleidet, wenn sie mit Wasser gekocht wird, dafs sie aber selbst durch 48 stündiges Kochen nur zum Theil zersetzt wird. Weinsäure oder Oxalsäure oder ein Kohlehydrat war in den Producten der Umsetzung derselben nicht aufzufinden, dagegen eine durch Kohlensäure und Wasserausscheidung gebildete Säure, deren Barytsalz in Wasser löslich ist.

Selbst bei einer noch weit längeren Einwirkung einer *Temperatur* von 100° C. auf ein Gemisch von Zuckersäure,

Schwefelsäure und Wasser gelang es mir nicht die ganze Menge der Zuckersäure zu zerstören. Zu diesem Versuch verwendete ich gegen 5 Grm. Zuckersäure, die mit der geeigneten Menge verdünnter Schwefelsäure gemischt in ein Rohr eingeschmelzt wurde. Dieses Rohr wurde dann etwa 120 Stunden der Hitze des kochenden Wassers ausgesetzt. Dann wurde es geöffnet, wobei ein Gas ausströmte, und die darin enthaltene Flüssigkeit stark aufbrauste. Dafs dieses Brausen durch die Gegenwart von Kohlensäure veranlafst war, liefs sich leicht dadurch nachweisen, dafs das Gas durch Kalkwasser getrieben dieses stark trübte.

Durch diesen Versuch wird also bestätigt, was ich oben aus der Zusammensetzung des aus der Zuckersäure durch anhaltendes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und nachherige Neutralisation mit Baryt erhaltenen löslichen Barytsalzes geschlossen habe, dafs nämlich bei Bildung der darin enthaltenen Säure aus der Zuckersäure Kohlensäure entwickelt wird.

Die braune Flüssigkeit gab mit einer Lösung von essigsaurem Natron und darauf von schwefelsaurer Kalkerde versetzt keinen Niederschlag, enthielt also keine Oxalsäure. Sie wurde von dem schwarzbraunen, amorphen Bodensatz abfiltrirt, mit kohlensaurem Kali schwach übersättigt und zur Krystallisation des schwefelsauren Kalis verdunstet. Die entstandenen Krystalle wurden von der Mutterlauge getrennt und mit einer geringen Menge kalten Wassers öfters abgespült. Sämmtliche erhaltene Flüssigkeiten wurden gemischt, erhitzt und mit so viel Essigsäure versetzt, dafs die Mischung einen sauren Geruch annahm. Beim Erkalten bildeten sich Krystalle, die durch einmaliges Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle vollkommen rein und weifs erhalten wurden.

Diese Krystalle waren reines saures zuckersaures Kali, was sich theils durch ihre Eigenschaften, theils durch ihre Zusammensetzung leicht feststellen liefs. Die Analyse derselben lieferte folgendes Resultat.

Aus 0,2093 Grm. desselben erhielt ich 0,0583 Grm. koh-

lensauren Kalis entsprechend 0,03974 Grm. oder 18,97 Proc. Kali. Das saure zuckersaure Kali enthält 18,99 Proc. Kali.

Hiernach ist es unzweifelhaft, dafs wenn man Zuckersäure mit verdünnter Schwefelsäure selbst 120 Stunden auf 100° erhitzt, zwar ein Theil derselben zersetzt wird, ein anderer bedeutender aber unverändert bleibt.

Wie es nun zu erklären ist, dafs es Liebig nicht gelungen ist, aus einer solchen Flüssigkeit die Zuckersäure wieder herzustellen, die er aus einer bedeutenden Menge seines Bleisalzes abgeschieden hatte, ist mir vollkommen räthselhaft. Wenn man seiner Beschreibung der angewendeten Untersuchungsmethode nachgeht, so könnte man freilich zu der Idee kommen, der Grund liege in der Ausführung des Versuchs. Liebig sagt nämlich, er habe die aus dem Bleisalz abgeschiedene Säure, welche zur Entdeckung der Essigsäure der Destillation unterworfen war, zur Hälfte mit Kali neutralisirt, und aus dieser Lösung kein saures zuckersaures Kali mehr erhalten können. Später giebt er zu, es könne darin noch Schwefelsäure gewesen seyn. Nimmt man nun an, es sey neben der Zuckersäure darin so viel Schwefelsäure enthalten gewesen, dafs alles Kali an diese gebunden bleiben mufste, so konnte beim Verdunsten kein saures zuckersaures Kali krystallisiren, da die Flüssigkeit nicht dieses Salz, sondern freie Zuckersäure enthielt. Das wäre ein Fehler, den man Liebig unmöglich zutrauen kann. Die Antwort auf die Frage nach dem Grunde unserer verschiedenen Resultate mufs ich daher schuldig bleiben.

Bei meinem dritten Versuch, den ich namentlich unternahm, um noch entschiedener zu zeigen, dafs unter den Zersetzungsproducten der Zuckersäure durch verdünnte Schwefelsäure weder Wein-, noch Oxalsäure zu finden ist, waren die Resultate durchaus analog. 13 Grm. sauren zuckersauren Kalis wurden mit eben so viel Schwefelsäure, die mit 50 Grm. Wasser verdünnt war, 140 Stunden in ähnlicher Weise gekocht, wie bei dem ersten Versuche. Die Flüssigkeit war braun und hatte braune feste Massen abgesetzt, die in Wasser un-*löslich waren,* bei 100° C. zu einer dickflüssigen Flüssigkeit

zerflossen, sich in absolutem Alkohol mit tief brauner Farbe lösten etc. etc. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Barythydrat gefällt, um die Hauptmasse der Schwefelsäure zu entfernen und dann filtrirt. Zu der noch eine Spur Schwefelsäure enthaltenden Flüssigkeit wollte ich kohlensaures Kali bis nahe zur Neutralisation hinzusetzen. Es fand sich aber, dafs die Flüssigkeit, obgleich sie noch Schwefelsäure enthielt, schwach alkalisch reagirte, weshalb diefs unterblieb. Offenbar war die Zuckersäure in dem Grade zersetzt worden, dafs das Kali des sauren zuckersauren Kalis die löslich gebliebene organische Säure übersättigen konnte.

Eine Probe dieser Flüssigkeit gab mit Chlorcalcium und Ammoniak eine Trübung, die aber auf Zusatz von etwas Essigsäure vollkommen verschwand und auch nach längerer Zeit nicht wieder erschien. Oxalsäure war also nicht gebildet worden. Der Rest der Flüssigkeit wurde mit Essigsäure sauer gemacht, auf ein geringes Volum gebracht und nochmals Essigsäure hinzugesetzt. Es krystallisirte freilich diefsmal nur eine geringe Menge eines Salzes heraus, welches jedoch alle Eigenschaften des sauren zuckersauren Kalis besafs. Krystalle von Weinstein konnten darin nicht entdeckt werden. Nach einmaligem Umkrystallisiren mit Hülfe von Thierkohle war es vollkommen rein und weifs. Die Kalibestimmung gab schliefslich den Beweis, dafs es reines saures zuckersaures Kali war.

0,2038 Grm. des Salzes hinterliefsen geglüht 0,0567 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 0,03866 Grm. oder 18,97 Proc. Kali.

Durch weiteres Eindampfen der Lösung gelang es bei diesem Versuch nicht, fernere Krystallisationen dieses Salzes zu erzielen. Es schien sich ein sehr lösliches Kalisalz abzusetzen, aus dem durch Waschen mit Wasser keine schwer lösliche Verbindung mehr abgeschieden werden konnte.

Um nun diesen Rückstand, der übrigens sauer reagirte, auf zuckerartige Substanzen und auf Weinsäure näher zu untersuchen, extrahirte ich ihn, nachdem er in wenigen Tropfen Wasser zu einem Syrup aufgelöst worden war, mit

Alkohol, wobei eine nicht unbedeutende Menge, eines braunen, klebrigen Körpers zurückblieb. Die Lösung mufste essigsaures Kali und konnte Zucker enthalten. In der That blieb auch beim Verdunsten der Lösung ein zerfliefslicher Rückstand, der beim Einäschern kohlensaures Kali hinterliefs aber dabei nicht nach verbranntem Zucker roch. Freilich entstand in einer Probe dieser Lösung, zu der Kalihydrat und eine kleine Menge Kupferoxydlösung gebracht war, obgleich das Knpferoxydhydrat nicht mit blauer Farbe aufgelöst, sondern niedergeschlagen wurde, durch Kochen eine sehr geringe rothgelbe Fällung. Offenbar war etwas Kupferoxydul gebildet worden. Als aber, nachdem die genau neutral gemachte Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd gefällt worden war, eine Probe der von dem nicht bedeutenden Niederschlag getrennten, freilich verdünnten Flüssigkeit, nach Entfernung des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff, in obiger Weise mit Kupfersalz und Kalihydrat geprüft wurde, war weder Auflösung des gefällten Kupferoxydhydrats, noch Bildung von Kupferoxydul beim Kochen zu bemerken. Demgemäfs mufste der das Kupferoxyd reducirende Stoff in dem gefällten Bleisalz enthalten seyn. War diefs der Fall, so konnte derselbe nicht eine zuckerartige Substanz seyn. Als dieses Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft worden war, blieb ein brauner Körper zurück, der sich in wenig Wasser, obgleich dieses sich gelb färbte, nicht löste, sondern ölartige Tropfen bildete. Er besafs keinen süfsen, sondern vielmehr einen bitterlichen Geschmack. Einige Tropfen Kalihydratlösung lösten ihn sofort zu einer braunen Flüssigkeit auf, die mit wenig Kupfervitriollösung versetzt keine blaue Lösung gab. Beim Kochen aber wurde das gefällte Kupferoxydhydrat braungelb. Es bestätigte sich also, dafs nicht ein zuckerartiger Körper, sondern ein anderes ölähnliches Zersetzungsproduct, das wahrscheinlich auch ein Bestandtheil des als dickflüssige Masse aus der ursprünglichen Abkochung des sauren zuckersauren Kalis mit Schwe-

felsäure ausgeschiedenen braunen Körpers bildete, die Ursache der Reduction des Kupferoxyds zu Oxydul war.

Der Rest der Flüssigkeit, welcher von diesem Bleisalz abfiltrirt worden war, gab mit basisch essigsaurem Bleioxyd nur einen sehr geringen Niederschlag, der in Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt eine Flüssigkeit gab, die bei der Verdunstung eine äufserst geringe Menge derselben, in Wasser schwer löslichen, bitterlich schmeckenden Substanz zurückliefs.

Die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Ammoniak ebenfalls nur einen sehr geringen Niederschlag, der auf dieselbe Weise behandelt, eine noch geringere Menge derselben Substanz lieferte.

Endlich wurde die von diesem Bleisalz abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat im Wasserbade eingedampft, und der vollkommen trockne Rückstand zur Entfernung der darin enthaltenen feuerbeständigen Basen mit wenig verdünnter Schwefelsäure versetzt. Darauf ward die breiige Masse mit absolutem Alkohol ausgezogen, der alkoholische Auszug mit Wasser gemischt verdunstet, bis der Alkohol entfernt war, und mit Barythydrat die Schwefelsäure herausgefällt. Die filtrirte Flüssigkeit, die nur eine sehr geringe Menge Baryt enthielt, ward zur Trockne verdunstet und der geringe Rückstand, da er noch feuerbeständige Basis enthielt, genau auf dieselbe Weise behandelt, nur dafs Sorge getragen wurde, dafs durch Baryt die Schwefelsäure genau ausgefüllt wurde. Nun wurde von Neuem filtrirt und das Filtrat verdunstet. Es blieb eine nur sehr geringe Menge einer Substanz zurück, die auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine trübe Lösung gab, also noch immer etwas des ölartigen Körpers enthielt. Mit Kalihydrat und Kupfersalz geprüft trat keine Lösung des Kupferoxydhydrats ein, wohl aber eine freilich erst nach langer Zeit merkliche Reduction desselben zu Kupferoxydul beim Kochen.

Die Masse, welche bei der Extraction des Rückstandes

von der Verdampfung der durch Baryt von der Schwefelsäure befreiten ursprünglichen Lösung durch Alkohol ungelöst geblieben war, wurde in Wasser gelöst, mit Barytwasser neutralisirt und dann essigsaurer Baryt hinzugesetzt, bis dadurch kein Niederschlag mehr entstand. Ich machte dann die Flüssigkeit mit Essigsäure ganz schwach sauer und dampfte sie im Wasserbade zur Trockne ein. Auf diese Weise entsteht aus der Zuckersäure neutrale zuckersaure Baryterde, die im Wasser nun fast ganz unlöslich ist. War Weinsäure vorhanden, so mufste auch diese in ein fast unlösliches Barytsalz verwandelt worden seyn.

Die rückständige nicht bedeutende Masse wurde mit wenig kalten Wassers angerieben, auf ein Filtrum gebracht und mit kaltem Wasser gewaschen, der Niederschlag mit so viel sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht, dafs die Flüssigkeit noch eine Spur Baryt enthielt und nun filtrirt. Das Filtrat ward mit kohlensaurem Kali ganz schwach übersättigt und gekocht, um noch den Rest Baryt zu entfernen, dann wieder filtrirt und nach Zusatz von Essigsäure auf ein geringes Volum gebracht. Es schieden sich Krystalle aus, deren Menge aber nur gering war. Ihre Form war durchaus die des sauren zuckersauren Kalis. Aus der Mutterlauge entfernte ich durch Alkohol das essigsaure Kali und brachte das darin nicht lösliche noch mehrmals zum Krystallisiren, wobei niemals Weinsteinkrystalle bemerkt werden konnten. Die Gesammtmenge der gewonnenen Krystalle wurde mit Hülfe von Thierkohle gereinigt und da die aus der farblosen Lösung erhaltenen Krystalle vollkommen die Form des sauren zuckersauren Kalis besafsen, nur die bei der letzten Krystallisation erhaltenen analysirt, weil wenn auch nur sehr wenig Weinsäure vorhanden seyn sollte, doch in dem letzten Anschufs der Krystalle etwas Weinstein enthalten seyn mufste.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,1566 Grm. der bei 100° getrockneten Krystalle hinterliefsen bei der Einäscherung 0,0438 Grm. kohlensaures Kali, entsprechend 0,02986 Grm. oder 19,07 Proc. Kali.

Man sieht, dafs auch dieses Salz reines saures zuckersaures Kali war, dafs es keinen Weinstein enthielt.

Schliefslich war nun noch die Lösung zu untersuchen, welche von dem unlöslichen Barytsalze abfiltrirt worden war. In derselben konnte möglicherweise ein in Alkohol unlöslicher zuckerartiger Körper neben einem löslichem Barytsalz enthalten seyn. Um diefs zu untersuchen, fällte ich den Baryt aus dem Salze durch verdünnte Schwefelsäure aus, so dafs nur noch eine Spur Baryt in der sauer gewordenen Lösung vorhanden war, dampfte sie zur Trockne ein und versetzte die in wenig Wasser aufgenommene Masse mit absolutem Alkohol, wobei eine Lösung entstand und ein brauner extractartiger Körper ungelöst blieb. Erstere konnte den vermutheten, in Alkohol nicht löslichen zuckerartigen Körper nicht enthalten. Der Niederschlag aber, der von der Alkohollösung getrennt worden war, schmeckte nicht süfs, sondern bitterlich und enthielt eine reichliche Menge Kali. Deshalb vermischte ich ihn mit wenig, schwach verdünnter Schwefelsäure, und setzte absoluten Alkohol hinzu, wobei sich ein weifser krystallinischer Körper ausschied, der aus reinem schwefelsauren Kali bestand. Ausgewaschen und geglüht schwärzte er sich nicht, färbte sich nur grau. Seine Menge war nur sehr gering. Die alkoholische Lösung war gelb gefärbt und enthielt die gesammte organische Substanz gelöst. Man sieht hieraus, dafs es die Basis war, welche die Lösung der organischen Substanz in Alkohol verhindert hatte. Sobald diese entfernt war, löste sie sich darin leicht auf. Jene in Alkohol nicht lösliche Substanz war also ein Kalisalz einer Säure, die in Alkohol löslich ist. Offenbar konnte eine zuckerartige Substanz nicht in der Masse enthalten seyn, denn diese könnte bei Gegenwart freier Säure nicht mit Alkalien verbunden durch den Alkohol gefällt worden seyn. Wäre derselben ein in Alkohol unlöslicher zuckerartiger Körper nur beigemengt gewesen, so hätte er mit dem schwefelsauren Kali durch Alkohol gefällt worden seyn müssen, weil die untersuchte Substanz schon früher aus saurer Lösung durch Alkohol

gefällt worden war, also im ungebundenen Zustande nur einen darin nicht löslichen Zucker enthalten konnte.

Gern hätte ich nun noch die Säure einer genauen Untersuchung unterworfen, die mit Baryt das lösliche Salz bildete und die in den letzt erwähnten Flüssigkeiten enthalten war. Indessen war ihre Menge nur sehr gering, und deshalb vollständige Untersuchung unmöglich. Durch einen Versuch mit Kalihydrat und Kupfervitriol überzeugte ich mich nur noch, dafs sie die Fällung des Kupferoxydhydrats nicht verhindert und beim Kochen der Mischung auch nicht die Bildung von Kupferoxydul veranlafst, ein Umstand, der auch gegen die Gegenwart von dem Zucker ähnlichen Substanzen in derselben spricht.

Nach diesen Versuchen verhält sich die Zuckersäure ganz anders, als die Substanzen, welche man mit dem Namen der Glucoside zu bezeichnen pflegt, und die Liebig mit Zucker gepaarte Verbindungen nennt. Während diese durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in ihre Bestandtheile, wovon eine eine zuckerartige Substanz ist, zerlegt und nur durch fernere Einwirkung der verdünnten Säure auf die Producte dieser Spaltung weitere Zersetzungen hervorgebracht werden, wobei dann aus dem Zucker namentlich huminartige Stoffe entstehen, ist in den Producten der Einwirkung jener Säure auf Zuckersäure weder Zucker, noch auch Oxalsäure, noch Weinsäure zu finden, deren Glucosid die Zuckersäure nach Liebig seyn soll, noch auch endlich Stoffe die als Zersetzungsproducte einer oder der andern dieser Substanzen charakteristisch für sie sind. Kohlensäure bildet sich zwar auch bei Einwirkung verdünnter Säure auf Traubenzucker selbst bei Abschlufs der Luft, allein die Bildung einer in Alkohol löslichen harzartigen Substanz ist meines Wissens noch nicht bei Einwirkung verdünnter Säuren auf eine zuckerartige Substanz beobachtet worden.

Somit ist die Annahme, die Zuckersäure sey eine mit Zucker gepaarte Weinsäure oder Oxalsäure, unhaltbar. Früher hatte mich die Meinung, Essigsäure ginge leicht in den

Niederschlag mit ein, der sich aus einer Zuckersäure, Essigsäure und Bleioxyd enthaltenden Flüssigkeit ausscheidet, abgehalten, den Niederschlag zu untersuchen, der sich aus einer durch Essigsäure stark sauren Lösung von essigsaurem Bleioxyd durch Zusatz eines löslichen zuckersauren Salzes aussondert. Da nun Liebig nachgewiesen hat, dafs diese Ansicht eine irrthümliche war, so durfte ich hoffen, in diesem Niederschlage ein constant zusammengesetztes Bleisalz der Zuckersäure zu finden. Diese Hoffnung ist in der That in Erfüllung gegangen. Löst man nämlich auf der einen Seite einen Theil sauren zuckersauren Ammoniaks, andererseits 4 Theile essigsauren Bleioxyds in warmem concentrirtem Essig (*acetum concentratum* der preufsischen Pharmacopoe) und filtrirt jene Lösung noch warm in diese, so entsteht ein weifser, käsig zusammenballender Niederschlag, der in der Kochhitze in eine klebrige Masse zusammengeht, die beim Erkalten einen festen weifsen Klumpen bildet, der nicht gut gewaschen werden kann. Wird aber jener käsige Niederschlag nach dem Erkalten der Flüssigkeit auf ein Filtrum gebracht und mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, so hat man in ihm das zweiatomige Bleisalz der Zuckersäure. Es wurde dreimal dargestellt und analysirt. Das Trocknen dieses Salzes hat grofse Schwierigkeiten. Wird es bis 100° C. erhitzt, so nimmt es fortdauernd an Gewicht ab, und wird schliefslich bräunlich gefärbt. Die ersten Analysen sind mit solchem schon etwas zersetzten Salz ausgeführt, daher der dabei gefundene Bleioxydgehalt zu grofs ausgefallen ist. Bei der folgenden Analyse wurde das Salz nur bis 80° C. erhitzt. Nur ganz kurz vor dem Beginn der Analyse ward die Temperatur eine halbe Stunde bis 100° C. gesteigert. Die Resultate der Analysen sind folgende [1]).

I. 0,8748 Grm. des Salzes hinterliefsen im Tiegel 0,4585 Grm. Bleioxyd und 0,0156 Grm. Blei, entsprechend 0,4753 Grm. oder 54,33 Proc. Bleioxyd.

1) Die Analysen dieses Bleisalzes sind von meinem Assistenten Hrn. Otto Siemens ausgeführt worden.

II. *a*) 0,7749 Grm. lieferten 0,4833 Grm. Kohlensäure und 0,1406 Grm. Wasser. Hiernach enthielt das Salz 0,13181 Grm. oder 17,01 Proc. Kohlenstoff, 0,01562 Grm. oder 2,02 Proc. Wasserstoff.

b) 0,5735 Grm. hinterliefsen im Tiegel geglüht 0,2700 Grm. Bleioxyd und 0,0392 Grm. Blei, entsprechend 0,3122 Grm. oder 54,44 Proc. Bleioxyd.

c) 0,4226 Grm. gaben 0,2624 Grm. Kohlensäure, 0,0773 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,1078 Grm. Bleioxyd und 0,1114 Grm. Blei entsprechend 0,07156 Grm. oder 16,81 Proc. Kohlenstoff und 0,00859 Grm. oder 2,03 Proc. Wasserstoff und 0,2278 Grm. oder 53,90 Proc. Bleioxyd.

III. *a*) Aus 0,3719 Grm. wurden 0,2336 Grm. Kohlensäure und 0,0671 Grm. Wasser gewonnen. Im Schiffchen blieben 0,1200 Grm. Bleioxyd und 0,0748 Grm. Blei zurück. Diefs entspricht 0,06371 Grm. oder 17,13 Proc. Kohlenstoff, 0,00745 Grm. oder 2,00 Proc. Wasserstoff und 0,2006 Grm. oder 53,94 Proc. Bleioxyd.

b) 0,7169 Grm. desselben lieferten 0,4495 Grm. Kohlensäure, 0,1265 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,2958 Grm. Bleioxyd und 0,0842 Grm. Blei, entsprechend 0,12259 Grm. oder 17,10 Proc. Kohlenstoff, 0,01406 Grm. oder 1,96 Proc. Wasserstoff und 0,3865 Grm. oder 53,91 Proc. Bleioxyd.

	I.	II.			III.		berechnet	
		a	*b*	*c*	*a*	*b*		
Kohlenstoff	—	17,01	—	16,81	17,13	17,10	17,35	12 C
Wasserstoff	—	2,02	—	2,03	2,00	1,96	1,93	8 H
Sauerstoff	—	—	—	27,26	26,93	27,03	26,99	14 O
Bleioxyd	54,33	—	54,44	53,90	53,94	53,91	53,73	2 PbO
				100.	100.	100.	100.	

Die Formel für dieses Bleisalz der Zuckersäure ist hiernach $C^{12}H^{8}O^{14}+2PbO$.

Wenn es als erwiesen zu betrachten ist, dafs in dem Bleisalz, welches 80 Proc. Bleioxyd enthält, die Zuckersäure noch unverändert vorhanden ist, so gewinnt eine

andere Frage ein besonderes Interesse, nämlich die, ob das so dargestellte Salz wirklich constant zusammengesetzt ist, wie Liebig meint, und ob es ein reines zuckersaures Salz ist ohne Beimengung irgend eines aus einem Theil der Zuckersäure erzeugten Zersetzungsproducts.

Da beim Kochen der Zuckersäure mit verdünnter Schwefelsäure Kohlensäure entwickelt wird, und diefs auch bei der Erzeugung des Bleisalzes durch die frei werdende Essigsäure bewirkt werden könnte, so war es zunächst nöthig, zu ermitteln, ob aller Kohlenstoff der Zuckersäure sich in dem daraus erzeugten Bleisalze wieder findet, welches so unlöslich ist, dafs Blei in dem Waschwasser durch Schwefelwasserstoff nicht nachgewiesen werden kann.

Deshalb stellte ich aus 1,7078 Grm. des sauren Ammoniaksalzes und 17 Grm. essigsauren Bleioxyds das Bleisalz noch einmal nach der Liebig'schen Methode nur mit dem Unterschiede dar, dafs die Mischung 9½ Stunden gekocht wurde, um zugleich zu ermitteln, ob eine längere Dauer der Einwirkung des essigsauren Bleis in der Kochhitze von Einflufs sey auf die Zusammensetzung des erhaltenen Niederschlags. Der Niederschlag konnte nicht durch Dekanthiren gereinigt werden. Ich brachte ihn vielmehr sofort auf ein zuvor mit Salzsäure und dann mit Wasser gewaschenes, wieder getrocknetes und gewogenes Filtrum, wusch ihn mit ausgekochtem Wasser aus, trocknete und wog ihn. Sein Gewicht betrug 6,0939 Grm.

Bei der Analyse dieses Bleisalzes erhielt ich folgende Zahlen:

1,2537 Grm. lieferten 0,4069 Grm. Kohlensäure, 0,0627 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,7841 Grm. Bleioxyd und 0,2081 Grm. Blei. Hiernach besteht das Salz aus 0,11097 Grm. oder 8,85 Proc. Kohlenstoff, 0,00697 Grm. oder 0,56 Proc. Wasserstoff und 0,10083 Grm. oder 80,43 Proc. Bleioxyd.

Die Zusammensetzung desselben ist also folgende:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	8,85	8,73	12 C
Wasserstoff	0,56	0,49	4 H
Sauerstoff	10,16	9,69	10 O
Bleioxyd	80,43	81,09	6 PbO
	100.	100.	

Das gewonnene Bleisalz war vollkommen frei von Kohlensäure. Essigsäure enthält es auch nicht, und da es in Wasser ganz unlöslich ist, so muſs, wenn die Zuckersäure bei der Darstellung desselben ganz unzersetzt bleibt, sein Kohlegehalt derselbe seyn, wie der des sauren zuckersauren Ammoniaks, aus welchem es dargestellt worden ist. Die angewendete Menge des letzteren enthält 0,5417 Grm. Kohlenstoff. Die 6,0939 Grm. des Bleisalzes enthalten aber wie die Analyse lehrt, 0,5393 Grm. Kohlenstoff. Man sieht, daſs das Resultat des Versuchs der Theorie so nahe kommt, als immer möglich.

Betrachtet man aber die Resultate der Analyse genauer, so zeigt sich, daſs Liebig's Voraussetzung, das von ihm dargestellte Salz besitze eine constante Zusammensetzung dadurch sehr in Frage gestellt wird. Denn einmal ist bei derselben mehr Bleioxyd und weniger Kohlenstoff gefunden worden, als Liebig in seinem Salze angiebt, und dann nähert sich die Zusammensetzung so sehr der Formel $C^{12}H^{4}Pb^{6}O^{16}$, daſs man versucht ist, zu glauben, auch das zuletzt von mir untersuchte Salz möchte noch nicht so viel Bleioxyd enthalten, als die Zuckersäure zu binden vermag.

Um hierüber zur Gewiſsheit zu kommen, stellte ich das Salz noch mehrmals dar. Bei dem Versuche *A* war die Mischung 12 Stunden, bei dem Versuche *B* zwar nur 5 Stunden, gekocht, aber in dieser Zeit sechsmal zum Brei eingedickt worden. Bei dem Versuche *C* endlich war gegen das Ende des Kochens der Mischung noch basisch essigsaures Bleioxyd hinzugefügt worden.

Die Resultate der mit den so gewonnenen Salzen aus-

geführten Analysen sind in der folgenden Tabelle kurz angegeben.

	A. I.	A. II.	B.	C. I.	C. II.	berechnet	
Kohlenstoff	8,86	8,79	8,87	8,79	—	8,73	12 C
Wasserstoff	0,56	0,57	0,58	0,56	—	0,49	4 H
Sauerstoff	10,22	10,25	10,22	10,15	—	9,69	10 O
Bleioxyd	80,36	80,39	80,33	80,50	80,63	81,09	6 PbO
	100.	100.	100.	100.			

(Schlufs im nächsten Heft.)

X. *Ueber die Empfindlichkeit des menschlichen Ohres für Höhe und Tiefe der musikalischen Töne; von F. Fessel.*

Das Conservatorium der Musik in Cöln hat jetzt auch die neue Pariser Stimmgabel als Normal-Gabel angenommen; und die hiesige Concertgesellschaft wird ebenfalls in den nächsten Winterconcerten die neue Stimmung einführen.

Von befreundeter Hand wurde mir die von Paris bezogene Stimmgabel zur Verfügung gestellt, weil ich den Wunsch geäufsert hatte, eine Gabel von der nämlichen Zuverlässigkeit zu besitzen, wie sie dem hiesigen Conservatorium zu Theil geworden ist.

Bei dem Stimmen der Gabeln befolge ich immer die Scheibler'sche Methode, welche sich bis jetzt als die einzig zuverlässige bewährt hat. Bevor man die Schwebungen nach einem genauen Sekundenpendel beobachtet, stimmt man die Gabeln bekanntlich vorher, so gut als möglich, nach dem Gehöre. Meine Werkzeuge und das Sekundenpendel befanden sich diefs Mal in verschiedenen Räumen, und es war daher natürlich, dafs ich der Bequemlichkeit wegen den Versuch machte, die Gabel nach dem Gehöre

fertig zu stimmen. Jedoch wollte mir diefs nicht gelingen. Als ich nun mit der gröfsten Sorgfalt alle Nebenumstände ins Auge fafste, kam ich zu dem folgenden merkwürdigen Resultate.

Ich bemerkte, dafs die neue Gabel, wenn ich sie nach dem *rechten* Ohre gestimmt, und die Normalgabel an das *linke* gehalten hatte, mit der zum exacten Stimmen benutzten Gabel nach Verlauf einiger Sekunden eine Schwebung zu viel machte; während sie, nach dem *linken* Ohre gestimmt, wobei die Normalgabel an das *rechte* kam, mit der nämlichen Hülfsgabel zu wenig Schwebungen gab. Die Hülfsgabel war die tiefere. Folglich höre ich mit dem rechten Ohre alle Töne etwas höher als mit dem linken.

Ich habe demnächst an meinen musikalischen Freunden Beobachtungen angestellt, und bis jetzt, selbst unter den Musikern von Fach, Niemanden gefunden, dessen beide Ohren für das Taxiren der Höhe und Tiefe musikalischer Töne gleich wären. Durch fortgesetzte Uebung bin ich im Stande, durch ein einfaches Experiment zu entscheiden, welches Ohr einer Person am höchsten hört [1]). Bis jetzt ist mir in dieser Beziehung noch kein Versuch mifslungen. Die betreffende Person hält in jeder Hand eine sorgfältig gestimmte Normalgabel, und führt nach dem gleichzeitigen Anschlagen abwechselnd bald die eine nach dem rechten, bald die andere nach dem linken Ohre. Ich richte mein rechtes Ohr so, dafs es von den beiden zu untersuchenden Ohren gleich weit absteht, während mein linkes Ohr abgewandt und leicht mit der Hand bedeckt ist.

Dasjenige Ohr, bei welchem *mir* die Stimmgabel höher klingt, hört auch alle Töne höher als das andere. Werden die Stimmgabeln gewechselt, so erfolgt sowohl auf Seiten des Hörers, als auf Seiten des Beobachters, genau dieselbe Erscheinung. Soweit meine jetzigen Erfahrungen reichen, hören [2]) die meisten Leute mit dem rechten Ohre höher als mit dem linken.

1) Noch bevor sie selbst sich darüber geäufsert hat.

2) Hier in Cöln.

Die Versuche sind so schlagend, dafs bis jetzt Niemand denselben widersprochen hat. Ich hatte mich dadurch vor Widerspruch gesichert, dafs ich die Herren, deren Gehör ich untersuchte, vorher bat, ihr Urtheil bestimmt abzugeben, bevor ich sie damit bekannt machte, worauf es im vorliegenden Falle ankomme. Diese Vorsicht schien mir nöthig; denn man kann es wahrhaftig keinem Musiker verdenken, wenn er sich gegen die Beschuldigung sträubt, dafs er mit beiden Ohren ungleich hören solle. Schliefslich waren doch alle im höchsten Grade erstaunt. Die an mich gerichteten witzigen Bemerkungen und Fragen: Ob man denn in Zukunft vor Anfang eines Concertes jeden Zuhörer untersuchen, und ihm nach dem Ergebnifs einen Platz anweisen müsse, um ihn zufrieden stellen zu können, — ob man die Instrumentallisten in zwei Abtheilungen einzutheilen habe, von denen die eine A^{rechts}, die andere A^{links} zu stimmen hätte u. s. w. übergehe ich hier. Ich begnüge mich damit, die gefundene Thatsache aufrecht zu erhalten.

Der Grund des ungleichen Hörens ist wahrscheinlich der, dafs der äufsere Gehörgang durch jeden ins Ohr dringenden Ton nach Art der Schallröhren in Vibration gesetzt wird, und je nach seiner Beschaffenheit die Schwingungszahlen der eindringenden Töne modificirt.

Unwahrscheinlicher wäre die Annahme, dafs die Schallstrahlen, bevor sie zum Trommelfell gelangen, einen dünnen Ueberzug desselben durchbrechen müfsten, welcher Ueberzug sich allerdings im Laufe der Zeit verändern, und dadurch die ganze Erscheinung umkehren könnte.

Wie sich von selbst versteht, konnte ich bis jetzt hierüber keine Erfahrungen sammlen.

Wenn beim Messen der Schwingungszahlen musikalischer Töne obiger Umstand nicht mit in Betracht gezogen worden ist, so möchten wohl hin und wieder einige bescheidene Zweifel nicht ganz ungerechtfertigt seyn.

Cöln im September 1860.

XI. *Die constante Kupfer-Kohlenkette; von Julius Thomsen.*

In den gewöhnlichen galvanischen Apparaten dient Zink als positives Glied. Dieses Metall wird von der Säure leicht angegriffen, wenn es nicht entweder chemisch rein oder gut amalgamirt ist. Ist die Schwefelsäure nicht stark verdünnt, so werden die Zinkcylinder bei anhaltendem Gebrauche trotz der Amalgamation stets stark angegriffen, wodurch ein bedeutender Verlust an Metall entsteht; ist die Säure aber stark verdünnt, so wird sie bald gesättigt, und die Wirkung des Apparats geschwächt.

Bei meinen galvanisch-chemischen Untersuchungen benutze ich daher schon seit längerer Zeit einen galvanischen Apparat, bestehend aus *Kupfer* in verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Säure und 4 Theile Wasser) als positives Glied, und *Kohle* in der von Wöhler und Buff angegebenen Mischung von doppeltchromsaurem Kali, Schwefelsäure und Wasser, als negatives Glied. Die elektromotorische Kraft einer solchen Combination ist $\frac{9}{10}$ derjenigen des Daniell'schen Apparats.

Die Vortheile eines solchen Apparats sind folgende: Das Kupfer wird von der Säure durchaus nicht angegriffen, wenn die Kette nicht geschlossen ist; der Widerstand der Schwefelsäure ist bei der geringen Verdünnung auf ein Minimum reducirt; die Schwefelsäure ist so stark, daſs man sie monatelang benutzen kann, ohne daſs sie gesättigt wird. Da auſserdem die Mischung vom chromsauren Kali und Schwefelsäure geruchlos ist, so bietet die Kupfer-Kohlenkette einen für physikalische Arbeiten in geschlossenen Räumen und für Vorlesungen sehr bequemen Apparat.

In theoretischer Beziehung ist diese Combination sehr interessant; denn da das Kupfer die verdünnte Schwefelsäure nicht zersetzen kann, so bietet die Kupfer-Kohlenkette ein Beispiel eines kräftigen Apparats, in welchem chemische Wirkung und Elektricitätsentwicklung völlig untrennbar sind.

Kopenhagen, August 1860.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstraſse 18.

1860. ANNALEN №. 10.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXI.

I. *Ueber das Unterschwefelniob;*
von Heinr. Rose.

Das Unterschwefelniob kann auf ähnliche Weise wie das Schwefelniob nach verschiedenen Methoden erhalten werden. Die Unterniobsäure ist eben so leicht, und wohl noch leichter reducirbar als die Niobsäure.

1. Unterschwefelniob durch Behandlung der Unterniobsäure vermittelst Schwefelkohlenstoff erhalten.

Es wurde die Unterniobsäure angewandt, welche aus den Columbiten erhalten, und durch Behandlung mit Schwefelnatrium von jeder Spur von Zinn und Wolfram befreit worden war.

Die geglühte Säure wurde in einem Platinschiff in eine Glasröhre gebracht, und diese vermittelst eines Kohlenfeuers zur Rothglühhitze gebracht. Der Schwefelkohlenstoffdampf wurde durch einen Strom von trocknem Wasserstoffgase, welches durch eine Retorte mit Schwefelkohlenstoff geleitet wurde, in das Glasrohr geführt. Dadurch wurde schon bei gewöhnlicher Temperatur so viel von dem Dampfe desselben verflüchtigt, als nöthig war, um aus der Säure die Schwefelverbindung zu erzeugen. Bisweilen wurde die Retorte sehr gelinde erwärmt, um die Menge des Schwefelkohlenstoffdampfes noch zu vermehren.

Es zeigten sich während der Operation, die bei starker Rothglühhitze ausgeführt wurde, keine Spuren von ausgeschiedenem Schwefel. Nach zwei Stunden war die Unterniobsäure vollständig und ganz gleichförmig schwarz gewor-

den. 5,568 Grm. der Säure gaben 6,050 Grm. der Schwefelverbindung oder 100 Theile der ersteren gaben 108,7 Theile Unterschwefelniob.

Um zu sehen, ob bei wiederholtem Glühen in Schwefelkohlenstoffdampf und bei anderen Temperaturen eine Gewichtsveränderung der Schwefelverbindung stattfinden könne, wurde dieselbe in eine Kugelröhre gebracht, und wiederum Schwefelkohlenstoffdampf vermittelst eines Stromes von Wasserstoffgas darüber geleitet, während die Schwefelverbindung in der Glaskugel einer weit geringeren Hitze ausgesetzt wurde, als zuvor in der Glasröhre.

Die entweichenden Gasarten wurden in Kalkwasser geleitet. Es entstand dadurch aber keine Trübung von kohlensaurer Kalkerde, ein Beweis, dafs die Verwandlung der Säure in die Schwefelverbindung schon zuvor vollständig geschehen war. Als indessen das ausströmende Gas in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd, zu welcher Ammoniak gesetzt worden, geführt wurde, entstand sogleich ein starker Niederschlag von Schwefelblei. Es hatte sich also Schwefelwasserstoffgas gebildet, aber bei der angewandten Temperatur hatten sich keine Spuren von Schwefel ausgeschieden.

Da Schwefelkohlenstoff in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd, die mit Ammoniak versetzt worden, kein Schwefelblei bildet, so hatte sich also durch die Gegenwart von Wasserstoff aus Schwefelkohlenstoff Schwefelwasserstoff gebildet. Als Schwefelkohlenstoffdampf vermittelst eines Wasserstoffgasstromes durch eine leere Glasröhre in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd geleitet wurde, erzeugte sich in dieser kein Schwefelblei, welches aber sogleich entstand, als die Glasröhre erhitzt wurde. Die Menge des erzeugten Schwefelwasserstoffs war jedoch nicht so bedeutend, als vorher, wo der Strom des Gases über die erhitzte Schwefelverbindung geleitet wurde, die durch die vermehrten Berührungspunkte die Zersetzung der Gase befördern mufste. Es wurde nicht weiter untersucht, welche Zersetzung der Schwefelkohlenstoff erlitten hatte. Da sich aber während des Versuchs keine Kohle abgeschieden hatte, so mufste

sich vielleicht ein gasförmiger Kohlenwasserstoff gebildet haben.

Das Gewicht des Unterschwefelniobs hatte durch die Erneuerung der Behandlung bei niedrigerer Temperatur bedeutend zugenommen.

Der Versuch wurde aber noch weiter fortgesetzt, indem nach dem völligen Erkalten in dem Gasstrome das Wasserstoffgas mit Kohlensäuregas vertauscht und auf ähnliche Weise wie jenes durch Schwefelkohlenstoff geleitet wurde. Bei der ersten und gelindesten Erwärmung der Schwefelverbindung zeigte sich sogleich eine starke Abscheidung von Schwefel. Das Glühen der Schwefelverbindung in dem Gasstrome wurde eine Stunde hindurch fortgesetzt, während welcher Zeit der in bedeutender Menge sich abgeschiedene Schwefel durchs Erhitzen fortgetrieben werden mufste. Durch diese Behandlung hatte das Gewicht der Schwefelverbindung wiederum zugenommen. Ein Gasgemenge von Kohlensäuregas und Schwefelkohlenstoff durch eine leere Glasröhre getrieben, setzt ebenfalls Schwefel ab, wenn diese erhitzt wird, aber nicht in der Menge, als bei der Einwirkung dieses Gasstromes auf die erhitzte Schwefelverbindung. Es bildet sich hier also Kohlenoxydgas unter Absetzung von Schwefel.

Endlich wurde der Schwefelkohlenstoffdampf vermittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas über die erhitzte Schwefelverbindung geleitet. Beim ersten gelinden Erwärmen der Glaskugel fand eine Abscheidung von Schwefel statt, stärker noch als bei Anwendung von Kohlensäuregas. Das Gewicht von Unterschwefelniob hatte wiederum zugenommen. Die Operation wurde so lange wiederholt, bis das Gewicht der Schwefelverbindung ziemlich unverändert blieb, wobei auch endlich die Abscheidung des Schwefels fast ganz aufhörte.

Das Gewicht der Schwefelverbindung war 6,260 Grm. und 100 Theile Unterniobsäure hatten nun 112,4 Theile der Schwefelverbindung geliefert, also mehr als bei geringerer Hitze erhalten wurde.

Der Versuch wurde wiederholt, indem reiner Schwefelkohlenstoffdampf, ohne mit einer anderen Gasart gemengt zu seyn, über Unterniobsäure geleitet wurde. Die Säure wurde in einer Kugelröhre, also bei einer möglichst niedrigen Rothglühhitze erhitzt, als der Dampf des Schwefelkohlenstoffs mit ihr in Berührung kam. Schon bei der ersten Einwirkung der Hitze wurde die Säure sogleich auf der Oberfläche grau, und es erfolgte eine Abscheidung von Schwefel, die auch während der ganzen Operation sich zeigte, gegen das Ende derselben schwächer wurde, aber ganz aufhörte als sie beendet, und die Säure sich vollkommen in tief schwarzes Unterschwefelniob verwandelt hatte. 2,130 Grm. Unterniobsäure gaben 2,398 Grm. der Schwefelverbindung, also 100 Theile der Säure 112,6 Theile von letzterer. Wenn daher die Säure bei geringerer Rothglühhitze mit Schwefelkohlenstoff behandelt wurde, entweder mit dem Dampfe allein, oder wenn man ihn gemengt in einem Strome von Wasserstoffgas oder Schwefelwasserstoffgas über die erhitzte Säure leitet, so ist vorausgesetzt, dafs die Zersetzung eine vollständige, dieselbe im Hundert zusammengesetzt aus:

	I.	II.
Niob	71,39	71,31
Schwefel	28,61	28,69
	100,00	100,00

Ist hingegen die Unterniobsäure bei höherer Temperatur, bei stärkerer Rothglühhitze mit Schwefelkohlenstoff behandelt worden, so besteht die erhaltene Schwefelverbindung aus:

Niob	73,86
Schwefel	26,14
	100,00.

Sowohl beim Schwefeltantal, als auch beim Schwefelniob habe ich ausführlich erwähnt, dafs diese Schwefelverbindungen den Säuren, aus denen sie dargestellt, nicht entsprechend zusammengesetzt sind, weil jene bei den Temperaturen, bei denen sie erzeugt worden sind, Schwefel abgeben. Die

Abscheidung des Schwefels nimmt man wahr, wenn die Unterniobsäure auch nur bei mäfsiger Rothglühhitze mit reinem Schwefelkohlendampf behandelt wird, und hört auf, wenn die Säure vollständig in die Schwefelverbindung umgewandelt worden ist. Man kann keine Schwefelabscheidung wahrnehmen, wenn der Dampf des Schwefelkohlenstoffs vermittelst eines Stromes von Wasserstoffgas über die Säure geführt wurde; es bildet sich dann Schwefelwasserstoffgas, das um so weniger bei Rothglühhitze sich zersetzt und Schwefel abscheidet, je mehr es mit freiem Wasserstoffgase gemengt ist.

Die Unterniobsäure wird wie die Niobsäure schon bei Rothglühhitze durch Schwefelkohlenstoff vollständig in die Schwefelverbindung verwandelt, was bei der Tantalsäure erst beim Weifsglühen möglich ist. Es wurden aber noch mehrere Untersuchungen angestellt, um auch bei Weifsglühhitze die Unterniobsäure vermittelst des Schwefelkohlenstoffs in die Schwefelverbindung zu verwandeln. Gewogene Quantitäten von Unterniobsäure wurden auf einem Porcellanschiff in einer Porcellanröhre bis zur Weifsglühhitze erhitzt, während Schwefelkohlenstoffdampf vermittelst eines Stromes von Wasserstoffgas darüber geleitet wurde.

	grm			grm	
I.	1,685	Unterniobsäure	gaben	1,830	d. Schwefelverbindung
II.	2,071	»	»	2,279	» »
III.	2,191	»	»	2,336	» »

Es gaben also nach

I.	100	Th. Unterniobsäure	108,60	der Schwefelverbindung
II.	100	» »	110,04	» »
III.	100	» »	109,72	» »

Die Schwefelverbindungen sind also von den drei Versuchen von folgender Zusammensetzung im Hundert:

	I.	II.	III.
Niob	73,93	72,97	73,16
Schwefel	26,07	27,03	26,24
	100,00.	109,00.	100,00.

Diese verschiedene Zusammensetzung der Schwefelver-

bindungen rührt unstreitig davon her, dafs nach dem Erhitzen die verschiedenen Verbindungen nicht gleichmäfsig im Schwefelkohlenstoffdampfe erkalteten, sondern die eine früher, die andere später, und sich dann mit weniger oder mehr Schwefel verbinden konnten. Uebrigens sind diese durch Weifsglühhitze erhaltenen Schwefelverbindungen wesentlich eben so zusammengesetzt, wie die in starker Rothglühhitze erhaltenen.

Es ist schwer über die rationelle Zusammmensetzung der erhaltenen Schwefelverbindungen zu entscheiden. Die der Unterniobsäure analoge Schwefelverbindung ist Nb^2S^3, wenn diese einen Theil ihres Schwefels verliert, kann sie sich in NbS verwandeln. Nimmt man Verbindungen beider Schwefelungsstufen in dem erhaltenen Schwefelmetall an, so ist das bei niederer Rothglühhitze erhaltene vielleicht $\overline{Nb}S^3 + 3NbS$, und das bei starker Rothglühhitze und bei Weifsglühhitze erhaltene $\overline{Nb}S^3 + 7NbS$. Der Berechnung nach wären diese im Hundert zusammengesetzt aus:

Niob	71,78	73,33
Schwefel	28,22	26,67
	100,00.	100,00.

Das erhaltene Unterschwefelniob ist ein ganz schwarzes Pulver. Durchs Reiben in einem kleinen Agatmörser nimmt es einen starken metallischen Glanz an. Es zeigt dann eine stahlgraue Farbe, aber nie eine messinggelbe, wie das Schwefeltantal. Es ist ein guter Leiter der Elektricität.

Das Unterschwefelniob wird durch *Chlorwasserstoffsäure*, selbst beim Kochen nicht angegriffen. *Salpetersäure* greift es beim Erhitzen, jedoch etwas schwer an, und verwandelt es in weifse Unterniobsäure. Es scheint der Schwefel gleichzeitig mit dem Niob oxydirt zu werden. Königswasser oxydirt das Unterschwefelniob ebenfalls zu weifser Unterniobsäure.

Von verdünnter *Schwefelsäure* wird es auch beim Erhitzen nicht angegriffen. Es erfolgt erst ein Angriff, wenn so weit abgedampft wird, dafs ein Theil der Schwefelsäure sich verflüchtigt. Es verwandelt sich dann das Unterschwe-

felniob in eine weifse Masse von schwefelsaurer Unterniobsäure, welche sich in vielem Wasser klar auflöst; aus der Lösung wird indessen die Unterniobsäure durchs Erhitzen gefällt.

Von *Fluorwasserstoffsäure* wird das Unterschwefelniob angegriffen, jedoch schwer selbst beim Erhitzen. Es löst sich Unterniobsäure in der Fluorwasserstoffsäure auf; das Ungelöste ist unverändertes Unterschwefelniob.

Wird Unterschwefelniob mit *Iod* und Wasser gekocht, so wird es nicht angegriffen. Wenn man durch Auswaschen mit Alkohol das Iod vollständig entfernt hat, so ist das Unterschwefelniob unverändert zurückgeblieben. Wird es mit Iod zusammengeschmelzt, so wird es ebenfalls nicht zersetzt. Man kann das Iod vom Schwefelmetall durch Sublimation trennen; wäscht man es dann mit Alkohol aus, so bleibt es ganz unverändert zurück.

Wird das Unterschwefelniob mit einer Lösung von *Schwefelkalium* gekocht, so wird es nicht angegriffen. Wird es mit Kalihydrat im Silbertiegel geschmelzt, so erhält man Schwefelkalium und unterniobsaures Kali. Die geschmelzte Masse ist durch Schwefelkalium roth, wird sie mit Wasser übergossen, so löst sich alles auf, bis auf etwas schwarzes Schwefelsilber. Aus der Lösung wird durch Säuren Unterniobsäure gefällt.

Wird das Unterschwefelniob mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron zusammengeschmelzt, und die geschmelzte Masse mit Wasser behandelt, so löst sich Schwefelnatrium auf, während unterniobsaures Natron ungelöst bleibt.

Wird das Unterschwefelniob, wenn es in einer Kugelröhre bei nicht zu hoher Temperatur vermittelst Schwefelkohlenstoffs erhalten worden, in derselben Kugelröhre lange Zeit mit Wasserstoffgas bei Rothglühhitze behandelt, so verliert er eine bedeutende Menge von Schwefel, ungefähr den dritten Theil, welcher als Schwefelwasserstoffgas entweicht, und verwandelt sich in eine niedrige Schwefelungsstufe des Niobs.

1,229 Grm. des Unterschwefelniobs wurden zwei Stunden hindurch in einer Kugelröhre geglüht, während Wasserstoffgas darüber geleitet wurde. Sie verloren dadurch 0,113 Grm. Es wurde ferner noch zwei Stunden hindurch das Wasserstoffgas bei Rothglühhitze über die Schwefelverbindung geleitet; das Gewicht derselben veränderte sich aber dadurch nicht. Die Schwefelverbindung hatte also durch die Behandlung mit Wasserstoffgas 9,19 Proc. Schwefel verloren. Nehmen wir an, sie wäre, wie das so eben vorher erwähnt worden, nach der Formel $\overline{Nb}S^3 + 3NbS$ zusammengesetzt, und enthielte 28,22 Proc. Schwefel, so wäre ungefähr der dritte Theil des Schwefels in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas verflüchtigt worden, und der Rückstand mufste dann weniger Schwefel enthalten, als selbst der Verbindung NbS entspräche. Sie wäre im Hundert zusammengesetzt aus

Niob	79,04
Schwefel	20,96
	100,00.

Es entspricht diefs am besten einer Verbindung aus 4 Nb mit 3 S, oder dem Unterschwefelniob $\overline{Nb}S^3$, welches die Hälfte seines Schwefelgehaltes verloren hat. Im Hundert wäre ein solches der Berechnung nach zusammengesetzt aus:

Niob	80,27
Schwefel	19,73
	100,00.

Der Versuch wurde mit einer neuen Menge von Unterschwefelniob wiederholt. Durch die Behandlung mit Wasserstoffgas verloren 0,451 Grm. in einer Kugelröhre bei Rothglühhitze 0,050 Grm. oder 9,98 Proc. Schwefel, was nahe mit dem Resultat des vorigen Versuchs übereinstimmt.

Zu dem Unterschwefelniob des ersteren Versuchs war eine Unterniobsäure angewandt worden, wie sie unmittelbar aus dem Columbit erhalten worden war. Die Säure hingegen, aus der die Schwefelverbindung für den zweiten Versuch dargestellt worden war, war aus Unterniobchlorid bereitet worden.

Wird das Unterschwefelniob beim Zutritt der Luft geglüht, so verbrennt es mit Schwefelflamme und verwandelt sich in Unterniobsäure, die dasselbe Gewicht zeigt, wie die Säure, welche zur Bereitung des Unterschwefelniobs angewandt worden. Wenn ein Verlust stattfindet, so rührt derselbe nur von Fehlern des Versuchs, oder aus Ursachen her, welche ich früher bei der Verwandlung des Schwefelniobs in Niobsäure durch Röstung angedeutet habe [1]). Als Unterniobsäure durch Schwefelkohlenstoff bei der Weifsglühhitze in Unterschwefelniob verwandelt worden, hatten bei dem zweiten Versuche (S. 197) 2,071 Grm. Unterniobsäure 2,279 Grm. Unterschwefelniob geliefert. Als diese beim Zutritt der Luft geglüht worden, zuletzt vorsichtig in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak, so wurden 2,070 Grm. Säure erhalten, also dieselbe Menge, die zur Darstellung der Schwefelverbindung angewandt worden waren.

Es sind diese Resultate beachtenswerth, denn sie zeigen, dafs das Schwefelniob und das Unterschwefelniob, wenn auch das Niob in jedem sich mit verschiedenen Mengen von Schwefel verbinden kann, sich beinahe wie Schwefelverbindungen zweier verschiedener Metalle zu verhalten scheinen. Denn das Schwefelniob giebt bei der Verbrennung Niobsäure, das Unterschwefelniob hingegen Unterniobsäure. Wir kennen nicht zwei Schwefelverbindungen eines anderen Metalls, die ein ähnliches Verhalten zeigen. Wenn man das Niob mit dem Zinn vergleicht, das als höchstes Oxyd Aehnlichkeit mit den Säuren des Niobs hat, so ist bekannt, dafs sowohl das schwarze als auch das gelbe Schwefelzinn, so wie die Zwischenstufen derselben, beim Rösten sich alle in Zinnoxyd verwandeln.

Da mir dieser Gegenstand von grofser Wichtigkeit erschien, so sind noch Versuche angestellt worden, bei denen, wie bei ähnlichen Versuchen über die Umwandlung der Niobsäure in Schwefelniob und des erhaltenen Schwefelniobs wiederum in Niobsäure, auf das specifische Gewicht

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 426.

der durch Rösten erhaltenen Säuren Rücksicht genommen wurde [1]).

Es wurden zwei Reihen von Versuchen angestellt, die eine mit einer Unterniobsäure, welche unmittelbar aus den Columbiten bereitet worden war, die andere mit einer Unterniobsäure, welche ich aus dem weifsen Unterniobchlorid dargestellt hatte.

Unterniobsäure aus den Columbiten.

3,339 Grm. Unterniobsäure von der Dichtigkeit 6,443 wurden zwei Stunden hindurch in einer Kugelröhre bei schwacher Rothglühhitze mit Schwefelkohlenstoffdampf behandelt, der vermittelst Kohlensäuregas über die Säure geleitet wurde. Es wurden 3,356 Grm. einer schwarz grauen Masse erhalten, die indessen nur zum Theil aus Unterschwefelniob bestand, (100 Theile der Säure hatten sich nur bis zu 100,5 Th. vermehrt) und die verbrannt 3,335 Grm. Unterniobsäure lieferten.

3,305 Grm. dieser Säure wurden vier Stunden hindurch bei einer stärkeren Rothglühhitze vermittelst einer Lampe in einer Glasröhre den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs, der durch Kohlensäuregas darüber geleitet wurde, ausgesetzt. Es wurde ein graues Unterschwefelniob erhalten, das indessen beim Umschütteln weifsliche Stellen zeigte; die Umwandlung in Unterschwefelniob war daher noch nicht ganz vollendet. Es wurden 3,350 Schwefelniob erhalten, die durch Verbrennung 3,295 Grm. Unterniobsäure lieferten (Der kleine Verlust rührte davon her, dafs die Oxydation nicht in der Glasröhre selbst geschehen konnte). Die erhaltene Säure zeigte ein spec. Gewicht von 5,011, die Dichtigkeit hatte sich also bedeutend vermindert.

2,565 Grm. dieser durch Verbrennung erhaltenen Unterniobsäure wurden in einem Schiffchen in einer Porcellanröhre vier Stunden hindurch einer Weifsglühhitze ausgesetzt, während Schwefelkohlenstoffdampf durch Kohlensäuregas darüber geleitet wurde; die gänzliche Erkaltung

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 429.

fand in einem Strome von Kohlensäuregas allein statt. Es wurden 2,786 Grm. Unterschwefelniob von schwarzer Farbe erhalten, an einigen Stellen hatte es eine Broncefarbe. Durch das Verbrennen desselben wurden 2,523 Grm. Unterniobsäure erhalten. (Die Verbrennung geschah nicht im Porcellanschiffe selbst, daher der Verlust.) Die erhaltene Säure hatte die geringe Dichtigkeit 4,832. 100 Theile Unterniobsäure hatten 108,3 Theile Unterschwefelniob gegeben, welches bestand aus

Niob	73,90
Schwefel	26,20
	100,00.

2,485 Grm. der erhaltenen Unterniobsäure wurden wiederum während $2\frac{1}{2}$ Stunden bei einer Weiſsglühhitze in einem Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs ausgesetzt, welche aber dieſsmal vermittelst Schwefelwasserstoffgas darüber geleitet wurden. Das Ganze erkaltete aber in einem Strome von Kohlensäuregas. Das erhaltene Unterschwefelniob wog 2,753 Grm.; es hatten also 100 Theile der Säure 110,7 Theile der Schwefelverbindung gegeben, welche aus

Niob	72,47
Schwefel	27,53
	100,00

bestand. Das Porcellanschiff war zwar etwas schwarz geworden, wurde aber durchs Glühen wieder weiſs. Die Oxydation des Unterschwefelniobs geschah dieſsmal im Schiffchen selbst; es fand daher kein Verlust statt, und es wurde daher eben so viel Unterniobsäure wieder erhalten, als angewandt worden, nämlich 2,845 Grm. Diese Säure hatte aber an Dichtigkeit zugenommen, ihr specifisches Gewicht war 5,037 Grm.

Die erhaltene Unterniobsäure wurde endlich in einem Porcellantiegel vermittelst eines Gebläses $\frac{3}{4}$ Stunden hindurch der Weiſsglühhitze ausgesetzt, während Schwefelkohlenstoffdampf wiederum durch Schwefelwasserstoffgas in den Tiegel geleitet wurde; das Ganze erkaltete in Kohlensäure-

gas. Das erhaltene Schwefelniob war grau. Es wurde durch diese Operation an Gewicht gerade eben so viel Unterschwefelniob erhalten, als Säure angewandt worden, und da die Verbrennung der erzeugten Schwefelverbindung in demselben Porcellantiegel geschah, so wurde auch eben so viel Unterniobsäure erhalten als angewandt wurde. Es wurden 2,443 Grm. Unterniobsäure angewandt, daraus 2,443 Grm. Unterschwefelniob erhalten, welche wiederum durch Verbrennung 2,443 Grm. Unterniobsäure lieferten. Die Schwefelverbindung mufste im Fall, dafs sie rein war, zusammengesetzt seyn aus:

Niob	80,27
Schwefel	19,73
	100,00.

Es konnte aber nicht zweifelhaft seyn, dafs sie unrein war, und dafs sie nicht eingemengte Säure enthielt. Die Dichtigkeit der erhaltenen Säure hatte sich vergröfsert, sie war 5,204 Grm.

Unterniobsäure aus dem Unterniobchlorid dargestellt.

Ueber 1,855 Grm. dieser Säure von einem specifischen Gewichte von 5,177 wurden in einer Glasröhre vier Stunden bei Rothglühhitze Schwefelkohlenstoffdämpfe vermittelst Kohlensäure geleitet. Die Säure nahm langsam eine dunkelgraue Farbe an; beim Umschütteln zeigten sich noch einige weifse Stellen; die Umwandlung der Säure in Schwefelmetall war daher keine vollkommne. Es wurden auch nur 1,914 Grm. der Schwefelverbindung erhalten; durchs Rösten wurden 1,847 Grm. Unterniobsäure wieder erzeugt. (Der kleine Verlust rührt unstreitig davon her, dafs die frisch geglühte Unterniobsäure beim Einschütten in die Glasröhre etwas Wasser angezogen hatte; auch zeigte sich beim ersten Erhitzen der Röhre etwas Wasser). Das specifische Gewicht der Säure hatte sich vermindert, es war 5,091.

Die erhaltene Säure wurde in einem Porcellanschiffchen in einer Porcellanröhre 4 Stunden hindurch einer Weifs-

glühhitze ausgesetzt, während Schwefelkohlenstoffdämpfe durch Kohlensäuregas darüber geleitet wurden. Das Ganze erkaltete in einem Strome von Kohlensäuregas. Das erzeugte Unterschwefelniob hatte eine schwarze Farbe, zeigte an einigen Stellen eine Broncefarbe, und war deutlich krystallinisch. 1,840 Grm. der Unterniobsäure erzeugten 1,998 Grm. Unterschwefelniob, und diese gaben wiederum durchs Rösten 1,800 Grm. Unterniobsäure, welche das specifische Gewicht 4,860 hatte.

Das erzeugte Unterschwefelniob hatte die Zusammensetzung:

Niob	78,88
Schwefel	21,12
	100,00

und 100 Th. der Unterniobsäure gaben 110,9 Th. Unterschwefelniob.

Die durch Rösten erhaltene Säure wurde in einem Porcellanschiff 2½ Stunden hindurch bei Weifsglühhitze der vereinten Wirkung des Schwefelkohlenstoff- und des Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt; das Ganze erkaltete darauf in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas. 1,794 Grm. der angewandten Unterniobsäure gaben 1,984 Grm. Unterschwefelniob. Diese wurden durchs Rösten in Unterniobsäure verwandelt, und da das Rösten im Porcellanschiffchen selbst geschah, so hatte kein Verlust dabei stattgefunden; es wurden genau wiederum 1,794 Grm. Unterniobsäure erhalten. Diese zeigten das specifische Gewicht 5,047.

Das erhaltene Unterschwefelniob war von blau-schwarzer Farbe; das Schiffchen war aufserhalb etwas grau (von ausgeschiedener Kohle), beim Glühen an der Luft wurde es indessen vollständig weifs. Das erhaltene Schwefelniob hatte die Zusammensetzung:

Niob	72,58
Schwefel	27,42
	100,00

und 100 Th. der Säure hatten 110,3 Th. Unterschwefelniob gebildet.

Endlich noch wurde die zuletzt erhaltene Unterniobsäure in einem Porcellantiegel $\frac{3}{4}$ Stunden hindurch vermittelst eines Gebläses einer Weifsglühhitze ausgesetzt, während wiederum gemeinschaftlich Schwefelkohlenstoff- und Schwefelwasserstoffgas durch den Tiegel geleitet wurde. Derselbe erkaltete aber in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas. Aus 1,779 Grm. der Unterniobsäure wurden 1,957 Grm. Unterschwefelniob von blauschwarzer Farbe erhalten, und da diese in dem Porcellantiegel selbst darauf wiederum geröstet wurden, so gaben sie genau die Menge der angewandten Säure, nämlich 1,779 Grm. Die Dichtigkeit derselben war aber bedeutend erhöht worden, denn das specifische Gewicht der erhaltenen Unterniobsäure war 5,204.

Die Zusammensetzung des Schwefelniobs war:

Niob	72,97
Schwefel	27,03
	100,00

und 100 Th. der Säure hatten 100 Th. Unterschwefelniob erzeugt.

Bei diesen Versuchen über die Umwandlung der Unterniobsäure, sowohl der Säure, die unmittelbar aus den Columbiten dargestellt worden war, so wie auch der aus dem Unterniobchlorid bereiteten, in Unterschwefelniob und der erzeugten Schwefelverbindung wiederum in Unterniobsäure, wurden behufs der Erzeugung der Schwefelverbindung immer zwei Schiffchen, das eine mit Unterniobsäure aus den Columbiten, das andere mit einer Säure aus dem Chloride gemeinschaftlich in dieselbe Porcellanröhre gebracht, und also derselben hohen Temperatur ausgesetzt.

So verschieden nun auch die specifischen Gewichte der Unterniobsäure sind, je nach der Temperatur, der dieselbe ausgesetzt gewesen ist, so zeigt sich doch eine merkwürdige Uebereinstimmung zwischen den Dichtigkeiten der Unterniobsäure, wenn dieselbe durchs Rösten aus einem Unterschwefelniob bereitet worden, das bei einer möglichst gleichen Temperatur dargestellt worden war.

Um diefs leicht übersehen zu können, stelle ich die Re-

sultate dieser Versuche über die Dichtigkeit der Unterniobsäure neben einander, und füge noch die über die Niobsäure hinzu, welche bei einer ähnlichen Versuchsreihe erhalten worden waren [1]).

Dichtigkeiten der Unterniobsäure		der Niobsäure.
aus den Columbiten.	aus Unterniobchlorid.	6,175
6,443	5,177	6,0405
5,011	5,091	5,683
4,882	4,860	5,680
5,037	5,047	5,869
5,204	5,204	5,732

Ich mufs hier bemerken, dafs zu den Versuchen über die Unterniobsäure aus den Columbiten zuerst eine Säure genommen wurde, welche durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali erhalten worden war. Eine solche hat (wie diefs auch bei der Tantalsäure der Fall ist) ein sehr hohes specifisches Gewicht, das, wie ich diefs in einer späteren Abhandlung erörtern werde, von der aus dem Chloride bereiteten, nie erreicht wird. Die folgenden Dichtigkeiten aber sind bei beiden Arten der Unterniobsäure, nachdem sie aus Schwefelverbindungen erhalten worden waren, die bei ihrer Erzeugung einer möglichst gleichen Temperatur ausgesetzt worden waren, sehr ähnlich. Was die Dichtigkeiten der Niobsäure betrifft, so sind diese, auch unter gleichen Verhältnissen immer gröfser, als die der Unterniobsäure.

2. Unterschwefelniob durch Behandlung des Unterniobchlorids vermittelst Schwefelwasserstoff erhalten.

Die Verwandlung des Unterniobchlorids in die Schwefelverbindung geschah auf dieselbe Weise, wie die des Tantal- und Niobchlorids.

Während das Niobchlorid durch Schwefelwasserstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen wird, und selbst das Tantalchlorid bei derselben nach sehr lan-

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 429.

ger Einwirkung sehr schwach zersetzt wird, verändert sich das Unterniobchlorid durch Schwefelwasserstoffgas auch nach mehrstündigem Darüberleiten bei gewöhnlicher Temperatur nicht im mindesten. Durchs Erhitzen geht aber die Zersetzung sehr leicht von statten, und das Chlorid wird schon bei einer niedrigeren Temperatur zersetzt, als bei der, bei welcher er sich zu verflüchtigen anfängt; man erhält daher beinahe die ganze Menge der erzeugten Schwefelverbindung in derselben Röhre und an derselben Stelle, wo das Chlorid sich befand. Die Schwefelverbindung behält die Form des Chlorids; sie ist eben so voluminös wollartig, und von sehr leichtem Gewicht wie dieses. Sie sieht ganz schwarz aus.

Während bei der Zersetzung des Tantal- und Niobchlorids vermittelst des Schwefelwasserstoffgases nur Chlorwasserstoffgas entweicht, und sich keine Spur von Wasser bildet, erzeugt sich dasselbe bei der Darstellung des Unterschwefelniobs aus dem Unterniobchlorid, wie diefs schon früher bemerkt worden ist.

Es war von Wichtigkeit, die Menge des Wassers zu bestimmen, die sich bei der Verwandlung des Unterniobchlorids in Unterschwefelniob vermittelst Schwefelwasserstoffgas bildet. Es geschah diefs auf folgende Weise: In die weite Röhre, in welcher das Chlorid in die Schwefelverbindung verwandelt werden sollte, wurde zuerst eine ein Fufs lange Schicht von Kupferdrehspähnen gebracht, welche sodann in einem Strome von Wasserstoffgas tüchtig durchgeglüht wurden. Nach dem Erkalten wurde darauf eine gewogene und an beiden Seiten geöffnete Röhre mit Unterniobchlorid eingeschoben, und sodann Schwefelwasserstoffgas darüber geleitet, erst bei gewöhnlicher, und als der ganze Apparat damit angefüllt war, bei erhöhter Temperatur. Der Strom des Gases ging sehr langsam, damit nichts vom Chlorid und seiner Zersetzung sich verflüchtigen konnte. An der Mündung der grofsen Glasröhre hinter dem Kupfer war eine gewogene Chlorcalciumröhre angebracht, um das gebildete Wasser aufzufangen. Nach

Beendigung der Operation, nachdem nämlich keine Spur von Chlorwasserstoffsäuregas sich mehr entwickelte, und Ammoniak an der Mündung der Chlorcalciumröhre nicht im Mindesten mehr Nebel erzeugte, erkaltete dasselbe das Ganze in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas. Endlich wurde das im Apparat befindliche Schwefelwasserstoffgas durch einen Strom von trockner Luft verdrängt, die Chlorcalciumröhre gewogen und auch die Röhre, in welcher das Chlorid befindlich war, das in die Schwefelverbindung verwandelt worden, nachdem sie von allem Unterschwefelniob gereinigt.

Aus 2,006 Grm. Unterniobchlorid wurden auf diese Weise 0,129 Grm. Wasser erhalten, welche 0,583 Grm. Unterniobsäure entsprechen. Darnach müfste in dem Chlorid 29,05 Proc. Unterniobsäure enthalten seyn.

Diefs ist indessen offenbar nicht richtig, und bei weitem zu viel. In den 70,95 Theilen reinem Unterniobchlorid, welche in 100 Theilen des Oxychlorids nach diesem Versuche enthalten seyn müfsten, sind nach früher angeführten Angaben 33,95 Theile Chlor enthalten, während nach einem Mittel von 10 Versuchen die Analysen 48,21 Proc. Chlor gefunden haben [1]).

Aber bei der Bestimmung des Sauerstoffs im Oxychlorid lassen sich bestimmt zwei bedeutende Fehlerquellen nachweisen, wodurch derselbe viel zu grofs wird. Wenn Gasarten auf das Vollkommenste getrocknet werden sollen, so pflege ich sie erst durch concentrirte Schwefelsäure und sodann durch eine lange Röhre mit Chlorcalcium zu leiten. Erstere absorbirt die Feuchtigkeit vollständiger und sicherer, als das Chlorcalcium, und wenn nur durch letzteres Salz das Trocknen geschehen ist, so kann man nicht sicher seyn, dafs jede Spur von Feuchtigkeit aus dem Gase entfernt wird, wenn dasselbe sehr lange durch das Chlorcalciumrohr geleitet wird. Nun kann aber das Schwefelwasserstoffgas nur durch Chlorcalcium getrocknet werden, da es durch concentrirte Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur zum Theil zer-

1) Pogg. Ann. Bd. 108, S. 277.

setzt wird. Die zweite Fehlerquelle liegt darin, dafs durch die Bildung des Schwefelmetalls Schwefel frei wird, was auch, und zwar in einem noch gröfseren Maafse, der Fall ist, wenn das Schwefelwasserstoffgas einer so hohen Temperatur lange ausgesetzt wird, wie in dem angeführten Versuche. Es sollte zwar durch die lange Schicht von dem bis zur Rothgluht gebrachten metallischem Kupfer, welche zwischen der gewogenen Chlorcalciumröhre und dem Chloride angebracht war, der freie Schwefel und der Schwefel des nicht zersetzten Gases aufgenommen werden; es geschah diefs aber nicht ganz vollkommen, und es war sehr deutlich zu bemerken, dafs sich auch Schwefel in der Chlorcalciumröhre absetzte, woduch das Gewicht derselben vermehrt wurde. Der Wassergehalt und der daraus berechnete Sauerstoff ist daher durch die Gewichtsvermehrung der Chlorcalciumröhre bei weitem gröfser gefunden worden, als es der in dem Chloride enthaltenen Unterniobsäure entspricht.

Von der erhaltenen Schwefelverbindung gaben 0,509 Grm. durch Glühen beim Zutritt der Luft 0,454 Grm Säure.

Von der Schwefelverbindung von einer ganz andern Bereitung, welche vor sehr langer Zeit auf die beschriebene Weise dargestellt worden war, gaben 1,112 Grm. durch Glühen an der Luft 1,008 Grm. Säure.

Von einer Schwefelverbindung einer dritten Bereitung wurden von 0,714 Grm. durch Glühen an der Luft 0,630 Grm. Säure erhalten.

Nach diesen drei Versuchen wäre die Zusammensetzung der Schwefelverbindung, wenn die durch Glühen an der Luft erhaltene Säure Unterniobsäure wäre, im Hundert folgende:

	I.	II	II.
Niob	71,71	72,75	70,87
Schwefel	28,29	27,25	29,13
	100,00.	100,00.	10,000.

Wir werden indessen sehen, dafs die aus dem Chloride durch Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelverbindung

eine ganz andere ist, als die vermittelst Schwefelkohlenstoff aus der Unterniobsäure dargestellte. Sie ist ein wirkliches Schwefelniob und kein Unterschwefelniob. Die durch Rösten erhaltene Säure ist nämlich Niobsäure und nicht Unterniobsäure, und die Zusammensetzung der drei Schwefelverbindungen ist daher folgende:

	I.	II.	III
Niob	66,73	67,19	66,53
Schwefel	33,27	32,81	33,47
	100,00.	100,00.	100,00.

Es stimmt diese Zusammensetzung überein mit der des Schwefelniobs, welches aus dem Niobchlorid vermittelst des Schwefelwasserstoffs erhalten worden ist. Es ist möglich, dafs die geringe Menge von Unterniobsäure, welche in dem Unterniobchlorid enthalten ist, und welche durch Schwefelwasserstoffgas in Unterschwefelniob verwandelt wird, einen sehr kleinen Unterschied in der Zusammensetzung bedingt, und dafs also eine Schwefelverbindung hervorgebracht wird, welche eine sehr kleine Menge von Schwefel weniger enthält.

Die Richtigkeit dieser Zusammensetzung ergiebt sich durch die Untersuchung des Schwefelniobs vermittelst Chlorgas. Obgleich das aus dem Unterniobchlorid durch Schwefelwasserstoff erhaltene Schwefelniob also wesentlich dasselbe ist wie das aus Niobchlorid erhaltene, so wird es doch schon bei gewöhnlicher Temperatur angegriffen, und überzieht sich mit einem gelben Chlorid, was bei dem aus dem Niobchlorid dargestellten nicht der Fall [1]). Diefs rührt wohl daher, dafs das Unterniobchlorid eine sehr voluminöse Beschaffenheit hat; es verwandelt sich mit Beibehaltung derselben in Schwefelniob, welches also voluminöser ist, als das aus dem Niobchlorid erzeugte Schwefelniob. Die Einwirkung des Chlorgases bei gewöhnlicher Temperatur ist aber nicht so heftig, wie die auf Schwefeltantal, wenn dasselbe nicht bei

1) Pogg. Ann. Bd. 105, S. 433.

zu hoher Temperatur dargestellt worden ist [1]). Durch Erwärmen sublimirt sich das bei gewöhnlicher Temperatur erzeugte Chlorid; es wurde in Wasser geleitet auf dieselbe Weise, wie diefs bei der Zersetzung des Schwefeltantals und des Schwefelniobs durch Chlorgas ausführlich beschrieben worden ist. Die weitere Untersuchung wurde so ausgeführt, wie es Bd. 105, S. 434 bei der Zersetzung des Schwefelniobs durch Chlorgas beschrieben ist.

0,864 Grm. des aus dem Unterniobchlorid erhaltenen Schwefelniobs gaben 0,763 Grm. Säure, und 2,059 Grm. schwefelsaure Baryterde. In dieser sind 0,283 Grm. Schwefel enthalten. Nimmt man auf die erhaltene Säure keine Rücksicht, und bestimmt die Menge des Niobs durch den Verlust, so erhält man

Niob	67,25
Schwefel	32,75
	100,00.

Nimmt man aber an, dafs die erhaltene Säure Niobsäure sey, eine Annahme, die in so fern immer die richtige seyn mufs, wenn man auch auf die Natur der Schwefelverbindung gar keine Rücksicht nimmt, da Chlorgas im Uebermaafs auf die Schwefelverbindung geleitet worden, wodurch nothwendig nur Niobchlorid entstehen mufste, und berechnet daraus die Menge des Niobs, so ist die Zusammensetzung

Niob	66,55
Schwefel	32,75
	99,30.

Nach beiden Annahmen wird die Zusammensetzung der Schwefelverbindung bestätigt, wie sie durchs Glühen derselben beim Zutritt der Luft gefunden wurde.

3. Unterschwefelniob durch Behandlung der Unterniobsäure vermittelst Schwefelwasserstoff erhalten.

In der Rothglühhitze und selbst auch in starker wird die Unterniobsäure zwar durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, aber doch nicht ganz vollständig, auch wenn der Ver-

1) *Pogg.* Ann. Bd. 99, S. 589.

such lange fortgesetzt wird. Als die Säure in einer Glasröhre von schwerschmelzbarem Glase in einem Ofen in Kohlenfeuer so stark erhitzt wurde, als es das Glas ertragen konnte, wurde sie langsam schwarz, besonders aber an der Seite, wo das Gas zuströmte. Es bildete sich Wasser, aber zugleich wurde auch Schwefel frei, theils durch Bildung der Schwefelverbindung, theils durch Zersetzung des Gases bei starker Rothglühhitze. Der Versuch wurde 7 Stunden hindurch fortgesetzt, und endlich abgebrochen. Der Theil der erhaltenen Schwefelverbindung, welcher dem einströmenden Gase zunächst lag, war schwarz, der, welcher davon am entferntesten lag, hatte eine grauweifse Farbe. Aber auch ersterer enthielt noch unzersetzte Unterniobsäure, wie sich diefs erwies, als er durchs Glühen an der Luft in Unterniobsäure verwandelt wurde.

In der Weifsglühhitze hingegen geschieht eine mehr vollständige, aber, wie es scheint, schwer eine völlige Zersetzung. Es wurde versucht, dieselbe zu benutzen, um durch die Menge des erzeugten Wassers den Sauerstoffgehalt in der Unterniobsäure festzustellen. Die Unterniobsäure, 1,687 Grm. an Gewicht, wurde in einem Porcellanschiff, in einem Windofen der Weifsglühhitze ausgesetzt; am Ende des Rohrs befand sich eine gewogene Röhre mit Chlorcalcium, zugleich war aber eine sehr bedeutende Menge von metallischem Kupfer zwischen dem Chlorcalciumrohre und dem Porcellanschiff angebracht. Dasselbe nahm anfangs allen Schwefel des Gases so vollständig auf, dafs sich nur Wasser und reines Wasserstoffgas entwickelte. Der Versuch mufste aber so lange fortgesetzt werden, das endlich alles Kupfer in Schwefelkupfer verwandelt wurde, und aufser Wasser auch freier Schwefel entwich, von dem ein kleiner Theil, wie man deutlich bemerken konnte, sich in dem Chlorcalciumrohre absetzte. Nachdem endlich der Versuch abgebrochen wurde, hatte sich das Gewicht des letztern um 0,334 Grm. vermehrt. Wenn die Gewichtszunahme in reinem Wasser bestanden hätte, so entspräche diefs einem Sauerstoffgehalt von 19,80 Proc. in der Unterniobsäure. Aber

dieses Resultat ist offenbar nur ein scheinbar richtiges und nur durch zufällige Compensation der verschiedenen Fehlerquellen erzeugt. Aufser durch freien Schwefel hatte wahrscheinlich die Chlorcalciumröhre durch etwas Wasser an Gewicht zugenommen, herrührend durch nicht ganz vollständiges Trocknen des Schwefelwasserstoffgases, das nicht durch concentrirte Schwefelsäure, sondern nur durch Chlorcalcium geleitet werden konnte. Dahingegen war höchst wahrscheinlich Sauerstoff noch in der Schwefelverbindung, denn die Reduction schien keine ganz vollständige gewesen zu seyn. Das Erhitzen bis zur Weifsglühhitze dauerte zwar 6 Stunden, aber der Versuch mufste aus den oben angeführten Ursachen abgebrochen werden, als immer noch kleine Mengen von Wasser sich zeigten. Durch die lange dauernde Weifsglühhitze war das Porcellanschiff mit der Glasur des Rohres zusammengesintert, und es konnte daher die Schwefelverbindung ihrem Gewicht nach nicht bestimmt werden. Die erhaltene Schwefelverbindung war nicht von so dunkelschwarzer Farbe, wie die durch Schwefelkohlenstoff erhaltene. Sie leitete zwar sehr gut die Electricität, im Agatmörser gerieben, zeigte sie aber nicht den starken metallischen Glanz, wie die durch Schwefelkohlenstoff erhaltene Verbindung.

4. Unterschwefelniob durch Behandlung des unterniobsauren Natron vermittelst Schwefelwasserstoff erhalten.

Wenn man über neutrales unterniobsaures Natron Schwefelwasserstoffgas bei Rothglühhitze leitet, so wird nach und nach die Unterniobsäure in Unterschwefelniob verwandelt, und zwar leichter und vollständiger, als das niobsaure Natron in Schwefelniob übergeht. Während der Operation erzeugt sich Wasser und freier Schwefel; dieselbe wurde so lange fortgesetzt, bis die Bildung derselben aufhörte. Es gehörte dazu bei Anwendung von einigen Grammen des unterniobsauren Natrons ein Darüberleiten des Gases während zweier Tage. Das Salz hatte sich in eine ganz schwarze *glänzende* und wie es schien krystallinische Masse ver-

wandelt. Wurde dieselbe mit Wasser übergossen, so entwickelte sich dadurch schon etwas Schwefelwasserstoff, aber noch weit mehr als die filtrirte Lösung mit schwefelsaurer Manganoxydullösung vermischt wurde. Sie enthielt keine Unterniobsäure, sondern nur Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium. Die Schwefelverbindung des Niobs, welche bei der Behandlung mit Wasser ungelöst zurückblieb, war von ganz dunkelschwarzer Farbe, und unterschied sich wesentlich von der, welche durch Behandlung des niobsauren Natrons mit Schwefelwasserstoffgas sich gebildet hatte, die nur bräulich war. Aber auch hier hatte das Unterschwefelniob nicht als Sulphid gewirkt und mit dem Schwefelnatrium kein Schwefelsalz erzeugt.

Ungeachtet der tief schwaren Farbe des erhaltenen Unterschwefelniobs enthielt dasselbe noch viel Natron als saures unterniobsaures Natron. 0,732 Grm. gaben nach dem Glühen beim Zutritt der Luft 0,691 Grm. Unterniobsäure. Aber nach dem Schmelzen derselben mit saurem schwefelsaurem Kali wurden daraus nur 0,591 Grm. Unterniobsäure abgeschieden. Die Schwefelverbindung enthält daher 0,100 Grm. oder nicht weniger als 14,47 Proc. Natron.

Als dasselbe Unterschwefelniob der Einwirkung des Chlorgases unterworfen wurde, fand bei gewöhnlicher Temperatur keine Einwirkung darauf statt und erst durchs Erhitzen fing die Zersetzung an. Das Chlorid wurde abdestillirt; es blieb aber in der Glaskugel eine bedeutende Menge eines weifsen Rückstandes, der mit Wasser ausgewaschen, nicht weniger als 0,8355 Grm. von 1,427 Grm. des angewandten Schwefelniobs wog und also 58,51 Proc. betrug. Dieser mit Wasser ausgewaschene Rückstand war aber Unterniobsäure, und sie veränderte deshalb auch das Gewicht nicht, als sie mit saurem schwefelsaurem Kali zusammengeschmelzt wurde. In dem Waschwasser, das von der Säure abfiltrirt worden, fand sich der Natrongehalt als Chlornatrium. Das saure unterniobsaure Natron war durch Einwirkung des Chlorgases in freie Säure und in Chlornatrium zerlegt worden.

Wird statt des unterniobsauren Natrons eine Mengung

von Unterniobsäure mit überschüssigem kohlensaurem Natron der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs unterworfen, so wird die Masse bei der Rothglühhitze nicht schwarz, auch nicht nach dem Schmelzen. Wasser hinterliefs bei der Behandlung weifses saures unterniobsaures Natron, und es löste sich Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium auf, das kein Unterschwefelniob enthielt.

Wird unterniobsaures Natron in einer Kugelröhre bei sehr gelinder Rothglühhitze in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, so wird es auch in dieser Hitze schwarz. Bei so geringer Hitze kann man es dahin bringen, dafs sich nur Wasser entwickelt, aber kein Schwefel, der nur dann sich zeigt, wenn die Hitze gesteigert wird, also von der Zersetzung des Schwefelwasserstoffgases durch die Hitze herrührt. Immer aber unterscheidet sich das unterniobsaure Natron wesentlich von dem niobsauren Natron durch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoffgas, indem im letzteren die Säure nur höchst unvollkommen, oder in sehr geringer Menge in Schwefelmetall verwandelt wird, und daher die Masse nur braun färbt, während bei der Unterniobsäure eine ganz dunkelschwarze Masse erzeugt wird, in welcher man schon mit blofsem Auge eine Menge schwarzer glänzender Krystallflitter von Unterschwefelniob wahrnehmen kann.

II. *Ueber die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Uebermangansäure; von H. Aschoff.*

(Der K. Akad. d. Wiss. zu Berlin mitgetheilt von Hrn. Mitscherlich am 30. Juli 1860. Aus d. Monatsbericht)

In den *Comptes rendus* (T. 50 Nr. 14, S. 694) hat M. T. L. Phipson als das Resultat zahlreicher Analysen die Mittheilung gemacht, dafs das als übermangansaures Kali bekannte Salz nicht die bis jetzt für dasselbe angenommene Zusammensetzung (KO, Mn^2O^7) habe, sondern dafs es, entsprechend dem sauren chromsauren Kali, die wasserfreie saure Verbindung des Kali mit der Mangansäure ($KO, 2MnO^3$) sey. Obgleich die Untersuchungen Mitscherlich's (s. Pogg. Ann. Bd. 25, S. 287 u. f.) die Existenz der Uebermangansäure, ihre Zusammensetzung und die ihrer Salze aufser Frage gestellt haben, so war diese Angabe doch die Veranlassung, einige vergleichende Versuche über die Zusammensetzung der Mangansäure und der Uebermangansäure anzustellen, um so mehr, weil die Isomorphie der mangansauren und schwefelsauren, der übermangansauren und überchlorsauren Salze der einzige Anhaltspunkt für eine Vergleichung der Verbindungen des Chlors, Schwefels und der verwandten Körper mit den Verbindungen des Mangans und anderer Metalle, und für die richtige Festsetzung der Anzahl von Atomen dieser Körper in ihren Verbindungen ist.

1,3539 Grm. übermangansaures Kali wurden durch Salzsäure zerlegt, das Mangan durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak als Schwefelmangan gefällt, dieses in Salzsäure gelöst, und die kochende Lösung mit kohlensaurem Natron gefällt; das durch Glühen des Niederschlags erhaltene Manganoxyduloxyd wog 0,661 Grm. = 0,4765 Grm. Mangan oder 35,194 Proc. Das Kali wurde in der vom Schwefelmangan abfiltrirten Flüssigkeit durch Eindampfen und Glühen als Chlorkalium bestimmt; das Gewicht desselben betrug 0,637 Grm. = 0,4022 Grm. Kali oder 29,706 Proc.

Die Sauerstoffmenge läfst sich leicht und sicher durch das bekannte Verhalten des übermangansauren Kalis gegen Eisenoxydul ermitteln. Die Lösungen des übermangansauren oder mangansauren Salzes wurden zu diesem Zweck mit einer überschüssiges Eisenoxydul enthaltenden, frisch bereiteten Lösung von metallischem Eisen in Schwefelsäure, oder von reinem oxydfreien schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, beide mit hinreichend überschüssiger Schwefelsäure versetzt, gemischt, und dann das noch vorhandene Eisenoxydul durch eine Lösung von übermangansaurem Kali, deren Gehalt durch Eisen, sowie durch Oxalsäure genau so festgestellt war, dafs 1 CC. 0,005 Grm. Eisen oder 0,035 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak entsprach, bestimmt. Bei Einwirkung von Eisenoxydul auf Uebermangansäure oder Mangansäure entstehen stets Eisenoxyd und Manganoxydul, und zwar ist

1) $\dot{K}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot}{\dddot{Mn}}$ und $10\,\dot{Fe}\dddot{S}$ und $8\,\dddot{S} = 5\,\dddot{Fe}\dddot{S}^3$ und $\dot{K}\dddot{S}$ und $2\,\dot{Mn}\dddot{S}$; es oxydiren also 1978,22 Theile übermangansaures Kali 3500 Theile zu Oxydul gelöstes Eisen, also entspricht 1 Theil der Manganverbindung = 1,7693 Theilen Eisen oder 12,385 Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

2) $\dot{K}\dddot{Mn}^2$ und $8\,\dot{Fe}\dddot{S}$ und $6\,\dddot{S} = 4\,\dddot{Fe}\dddot{S}^3$ und $\dot{K}\dddot{S}$ und $2\,\dot{Mn}\dddot{S}$; es oxydiren also 1878,22 Theile mangansaures Kali 2800 Theile zu Oxydul gelöstes Eisen, also entspricht 1 Theil der Manganverbindung = 1,4908 Theilen Eisen oder 10,4356 Theilen schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak.

Der grofse Unterschied zwischen den Mengen von Eisenoxydul, welches durch übermangansaures Kali und durch saures mangansaures Kali in Oxyd verwandelt wird, kann also sicheren Aufschlufs über die Zusammensetzung des Salzes geben.

Erster Versuch. Eine Lösung von 0,404 Grm. übermangansaurem Kali wurde zu einer Lösung von 5,5 Grm. des Eisendoppelsalzes hinzugesetzt; zur völligen Oxydation des Eisenoxyduls waren noch 15 CC. der auf 0,035 Grm. des Doppelsalzes titrirten Lösung von übermangansaurem

Kali erforderlich, so dafs also 4,975 Grm. des Doppelsalzes durch die angewandten 0,404 Grm. oxydirt waren; es entspricht diefs für 1 Theil übermangansaures Kali 12,3118 Theile schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks.

Zweiter Versuch. 2,2483 Grm. übermangansaures Kali oxydirten das aus 3,9585 Grm. Eisen durch Lösen in Schwefelsäure erhaltene Eisenoxydul. 2,2483:3,9585 = 1:1,7606.

Auf die Beständigkeit einer aus krystallisirtem übermangansaurem Kali bereiteten Werthflüssigkeit hat bereits Luboldt (Jour. für pract. Chemie Bd. 77, S. 315) aufmerksam gemacht. Ganz anders verhält sich die freies Kali enthaltende Lösung; es findet bekanntlich eine fortwährende Aenderung des Gehalts derselben statt; sie färbt sich in der Kälte langsam, erhitzt rascher intensiv grün, und sofort zeigt sich diese Farbenänderung, wenn man eine sehr verdünnte Lösung in concentrirte Kalilauge tröpfelt; ein geringer Gehalt der Kalilauge an organischer Substanz ist hier jedenfalls die Ursache. Concentrirtere Lösungen zeigen sich auch gegen Kali beständiger; so hat eine solche mit einer bedeutenden Menge Kali versetzte Lösung sowohl für sich, als auch mit Mangansuperoxydhydrat versetzt (s. Thénard, *Comptes rendus T.* 42, *p.* 382) nach zehnwöchentlichem Stehen ihre Farbe nicht geändert; eine gesättigte Lösung kann sogar mit Kalilauge von 1,33 spec. Gew. einige Zeit gekocht werden; bei längerem Kochen, also bei gröfserer Concentration der Flüssigkeit, erfolgt die Farbenänderung rasch unter *lebhafter Sauerstoff-Entwickelung* (s. auch Luboldt a. a. O.), Eine Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat findet hier, bei völligem Abschlufs von organischen Substanzen nicht im mindesten statt; beim Erkalten der rückständigen Flüssigkeit scheidet sich ein krystallinisches Pulver aus, welches sich nach Zusatz von Wasser mit intensiv grüner Farbe vollständig löst. Die Sauerstoffmenge, welche sich bei dieser Operation entwickelt, wurde durch folgende Versuche festgestellt.

Erster Versuch. 2,0157 Grm. übermangansaures Kali in der geringsten Menge Wasser gelöst und mit Kalilauge

gekocht, bis die Farbenänderung eingetreten war, gab eine Lösung, welche 19,893 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak oxydirte; 2,0157 Grm. übermangansaures Kali oxydiren 24,9644 Grm. des Eisendoppelsalzes; die Differenz zwischen dieser und der nach dem Kochen mit Kali oxydirten Menge, = 5,0714 Grm., ist sehr nahe der fünfte Theil von 24,9644 Grm. Von den 5 Atomen Sauerstoff, welche in der Uebermangansäure die Oxydation bewirken, ist also 1 Atom entwichen.

Zweiter Versuch. 1,4975 Grm. übermangansaures Kali wurden wie beim vorigen Versuche mit Kalilauge erhitzt, indeſs so, daſs das Sauerstoffgas über Wasser aufgefangen und gemessen werden konnte. Es wurden, auf 0° und 760^{mm} Barometerhöhe berechnet, 52,27 CC. Sauerstoffgas = 0,07494 Grm. statt 0,0757 Grm., welche einem Atom entsprechen, (1978,22 : 100 = 1,4975 : 0,0757) erhalten. Die Lösung des Rückstandes oxydirte 14,790 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak. 1,4975 Grm. übermangansaures Kali oxydiren 18,5465 Grm. Eisendoppelsalz; die Differenz zwischen dieser und der nach dem Kochen mit Kali oxydirten Menge, = 3,7565 Grm. ist fast genau der fünfte Theil von den 18,5465 Grm.

Das erwähnte bei dieser Operation sich abscheidende krystallinische Pulver läſst sich, aus der Flüssigkeit herausgenommen, auf einem Ziegelstein unzersetzt trocknen. Es ist reines mangansaures Kali, wie sich aus folgender Sauerstoffbestimmung ergiebt.

0,1858 Grm. des Salzes, in sehr verdünnter Kalilauge gelöst, oxydirten 1,4575 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak.

$\dot{K}\dddot{Mn}$ und $4\dot{Fe}\ddot{S}$ und $4\dddot{S} = \dot{K}\dddot{S}$ und $\dot{Mn}\dddot{S}$ und $2\dddot{Fe}\dddot{S}^3$;
es ist also hier das Verhältniſs 1233,54 ($\dot{K}\dddot{Mn}$) : 1400 (4Fe) = 0,1858 : 0,2108 Grm. Eisen oder 1,4756 Grm. des Eisendoppelsalzes.

Das mangansaure Kali ist in der concentrirten Kalilauge schwer löslich, daher seine reichliche Abscheidung bei der Reduction des übermangansauren Salzes, welche so einen

leichten Weg, sich das reine Salz auch in gröfserer Menge darzustellen, bietet. In verdünnter Kalilauge gelöst lassen sich beim Abdampfen unter der Luftpumpe gröfsere sehr gut ausgebildete Krystalle von der Form des schwefelsauren Kalis erhalten (s. Mitscherlich a. a. O.); ihre Farbe ist so intensiv, dafs selbst die kleinsten Krystalle fast schwarz und undurchsichtig erscheinen mit ausgezeichnetem metallischen Glanz, den sie beim Liegen an der Luft bald verlieren, worauf sie matt dunkelgrün erscheinen; ihr Pulver ist dunkelgrün. Die Unbeständigkeit des neutralen mangansauren Kalis ist bekannt; unverändert besteht es in Lösung nur sehr kurze Zeit, und in viel kochendes, völlig luft- und kohlensäurefreies destillirtes Wasser eingetragen, löst es sich sogleich mit violetter Farbe unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat. Dasselbe, was das Wasser bei dem neutralen Salze bewirkt, bewirken Säuren in der alkalischen Lösung; es läfst sich diefs am besten bei der Einwirkung der Kohlensäure auf das mangansaure Kali verfolgen, weil diese auf die Lösung des übermangansauren Salzes keinen Einflufs hat. Ein mehrere Stunden lang fortgesetztes Durchleiten von Kohlensäure durch eine Lösung von übermangansaurem Kali bewirkte durchaus keine Zersetzung desselben.

1,8447 Grm. übermangansaures Kali wurden durch Kali zu mangansaurem Salze reducirt und durch die Lösung des Rückstandes wurde Kohlensäure geleitet, bis die Farbe derselben rein violett geworden war; es scheidet sich dabei stets ein braunes Pulver ab, welches vermittelst Filtration durch Asbest von der Flüssigkeit getrennt wurde. Die entstandene Lösung des übermangansauren Kalis oxydirte 15,0479 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak; der braune Niederschlag in eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Eisendoppelsalzes gebracht, oxydirte 3,1605 Grm. desselben. 1,8447 Grm. übermangansaures Kali liefern durch Zersetzung mit Kali 2,3006 Grm. mangansaures Kali. Setzen wir den Fall, dafs das Zerfallen der Mangansäure in Uebermangansäure und Mangansuperoxyd auf die einfachste Weise statt-

findet, dafs $3\,MnO^3$, Mn^2O^7 und MnO^2 geben, so liefern diese 2,3006 Grm. mangansaures Kali 1,2297 Grm. übermangansaures Kali, entsprechend 15,2316 Grm. des Eisendoppelsalzes, und 0,3385 Grm. Mangansuperoxyd, entsprechend 3,0459 Grm. des Eisendoppelsalzes. Der Unterschied zwischen diesen berechneten und den durch den Versuch gefundenen Mengen des oxydirten schwefelsauren Eisenoxydul-Ammoniaks ist aufserordentlich gering; dafs unbedeutend mehr Mangansuperoxyd erhalten wurde, rührt jedenfalls nur von der Unmöglichkeit her, organische Substanzen absolut fern zu halten.

Sowohl aus der Bestimmung des Mangans und des Kalis, wie aus der des Sauerstoffs ergiebt sich die Zusammensetzung des übermangansauren Kalis als $\dot{K}\,\overline{\overset{\cdots\cdot}{Mn}}$:

		berechnet	gefunden
1 At. Kali	588,86	29,77	29,706
2 At. Mangan	689,36	34,85	35,194
7 At. Sauerstoff	700,00	35,38	35,380
	1978,22	100,00	100,280

Die aus der Formel $\dot{K}\,\dddot{Mn}^2$ berechnete Zusammensetzung

1 At. Kali	588,86	31,35
2 At. Mangan	689,36	36,69
6 At. Sauerstoff	600,00	31,96
	1878,22	100,00

würde ganz andere Resultate der Analysen erforden. Wird durch dieselben also zunächst die Existenz und die Zusammensetzung der Uebermangansäure bestätigt, so beweisen sie ferner, dafs die Umänderung der violetten Lösung in die grüne des mangansauren Kalis von der Entwicklung von einem Atom Sauerstoff begleitet ist, dafs endlich die Umänderung der grünen Lösung in die violette nicht auf die von Phipson angegebene Weise, dafs Kohlensäure dem mangansauren Kali ein Atom Kali entzieht ($2\,\dot{K}\,\dddot{Mn}$ und $\ddot{C} = \dot{K}\,\dddot{Mn}^2$ und $\dot{K}\,\ddot{C}$), sondern wie oben angeführt, unter Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat ($3\,\dot{K}\,\dddot{Mn}$ und $2\,\ddot{C} = \dot{K}\,\overline{\overset{\cdots\cdot}{Mn}}$ und $\ddot{Mn}$ und $2\,\dot{K}\,\ddot{C}$) geschieht.

Thénard (*Comptes rendus* a. a. O.) erwähnt kurz die wasserfreie Uebermangansäure, ohne indefs ihre Darstellung anzuführen. Nach zahlreichen Versuchen ist es mir gelungen, sie leicht auch in gröfserer Menge zu isoliren; es ist nothwendig, vollkommen reines, namentlich von Chlorverbindungen, welche das käufliche Salz stets enthält, durch wiederholtes Umkrystallisiren befreites übermangansaures Kali dazu anzuwenden, weil sonst andere, unten zu erwähnende Erscheinungen sich zeigen. **Wöhler** (Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 10, S. 373) erwähnt, dafs beim Uebergiefsen gröfserer Mengen von übermangansaurem Kali mit concentrirter Schwefelsäure Flammen aus der Masse hervorbrechen, und unter Sauerstoffentwicklung Manganoxyd umhergeworfen wird. Vermeidet man jede Erhitzung, und verfährt umgekehrt, so dafs man in die durch eine Kältemischung abgekühlte Schwefelsäure von 1,845 spec. Gew. das übermangansaure Kali nach und nach einträgt, so kann man ohne irgend eine Gefahr der Explosion gröfsere Quantitäten beider mischen; ich habe auf diese Weise bis zu 20 Grm. übermangansaures Kali auf einmal zur Darstellung der Säure verwendet. Das Salz löst sich leicht und vollständig ohne Gasentwicklung in der Schwefelsäure mit intensiv olivengrüner Farbe auf; gleichzeitig bilden sich ölartige Tropfen, welche in der Flüssigkeit untersinken, also ein bedeutend gröfseres specifisches Gewicht als das Schwefelsäurehydrat haben, in reichlicher Menge. Erst nach längerem Stehen, so wie beim gelinden Erwärmen der syrupsdicken Flüssigkeit entwickelt sich Sauerstoff, und es scheidet sich eine niedere Oxydationsstufe des Mangans, wahrscheinlich Mangansuperoxyd, ab. Dafs in dieser olivengrünen Lösung die Uebermangansäure unzersetzt enthalten ist, sieht man leicht, wenn man sie vorsichtig in Wasser tröpfelt; sie vertheilt sich in demselben mit der violetten Farbe der übermangansauren Salze ohne Trübung. Ganz ebenso verhält sich mangansaures Kali; auch hier ist das Eintragen in die Schwefelsäure völlig gefahrlos; die Lösung findet mit derselben olivengrünen Farbe statt unter gleichzeitiger Abscheidung von

Mangansuperoxyd, indem sich die Mangansäure vollständig in dieses und Uebermangansäure zerlegt. Das übermangansaure Silberoxyd, welches leicht frei von Chlorverbindungen zu erhalten ist, zeigt diese Erscheinungen nicht auf dieselbe Weise; es findet hier eine fast vollständige Zersetzung der Uebermangansäure in dem Maafse, wie sie sich ausscheidet, statt.

Die ölartig von der übrigen Flüssigkeit sich abscheidenden und daher mechanisch leicht zu trennenden Tropfen sind die wasserfreie Uebermangansäure. Sie bildet eine dunkelrothbraune Flüssigkeit, welche bei — 20° noch nicht fest wird. Sie ist aufserordentlich unbeständig; der Luft ausgesetzt, steigen fortwährend Bläschen von Sauerstoffgas aus ihr auf, welche durch Fortreifsen von Säure in der Luft violette Nebel bilden. Sie zieht gleichzeitig sehr rasch Feuchtigkeit aus der Luft an, und zersetzt sich in der so entstandenen concentrirten Lösung rasch; tröpfelt man sie in Wasser, so löst sie sich allmählich in demselben mit der schönen violetten Farbe ihrer Salze unter Wärmeentwicklung auf, welche leicht eine theilweise Zersetzung hervorruft. Am deutlichsten zeigt sich letztere Erscheinung, wenn man die Uebermangansäure in einem Reagensglase mit etwa der gleichen Menge Wasser übergiefst; es erfolgt bald eine aufserordentlich lebhafte Gasentwicklung, und die Temperatur steigt allmählich so hoch, dafs eine ähnliche Zersetzung wie beim Erwärmen der wasserfreien Säure stattfindet. Auch die mit einer gröfseren Menge Wasser bereitete Lösung ist so unbeständig, dafs ein einmaliges Abdampfen zur Trockne im Wasserbade genügt, sie völlig unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat zu zersetzen. Dafs sie sich in Schwefelsäurehydrat in gröfserer Menge ohne Zersetzung mit olivengrüner Farbe löst, folgt schon aus der Beschreibung ihrer Darstellung. Aufserordentlich leicht giebt die wasserfreie Säure beim Erwärmen einen Theil ihres Sauerstoffs ab; in einem mit einer Luftpumpe verbundenen Destillationsapparate liefs sie sich im Wasserbade bis zu 65° erhitzen, ohne dafs sich im luft-

leeren Raume eine Spur von Dämpfen zeigte; übersteigt die Temperatur des Wasserbades 65°, so erfolgt eine heftige mit Feuererscheinung verbundene Detonation unter Zerschmetterung der Gefäfse, deren Wandungen mit einer braunen Schicht von Manganoxyd überzogen werden. Es erklärt sich hierdurch die mit Feuererscheinung verbundene Zersetzung des übermangansauren Kalis beim Uebergiefsen mit Schwefelsäure, bei welcher gleichfalls Manganoxyd umhergeworfen wird. Eine ganz gleiche Zersetzung rufen alle leicht oxydirbaren Substanzen, namentlich organische hervor; so genügt die einfache Berührung mit Papier; ein Tropfen in eine mit Aether oder Alkohol-Dampf gefüllte Flasche gebracht, bewirkt Detonation unter Zerschmetterung des Gefäfses; dasselbe findet statt, wenn ein Tropfen in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder gebracht wird. Durch Contact bewirken, wie es auch Thénard erwähnt, feinzertheilte Körper, wie Silberoxyd, Manganoxyd, Mangansuperoxydhydrat, etc. dasselbe in der Kälte.

Die Analyse führte ich auf dieselbe Weise wie die des übermangansauren Kalis aus.

Erster Versuch. 0,5085 Grm., in eine Glaskugel eingeschlossen, wurden in eine überschüssiges Eisenoxydulsalz enthaltende, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, die sich in einem Kolben befand, gebracht, der Kolben zugeschmolzen, und die Glaskugel durch Schütteln zerbrochen. Die Zerlegung fand also ohne Entweichen von Sauerstoffgas statt; es waren 9,010 Grm. des Eisendoppelsalzes oxydirt. Da 1 Atom Uebermangansäure 10 Atome Eisenoxydul oxydirt, so entspricht (1389,36 : 24500 = 1 : 17,633) 1 Grm. Uebermangansäure 17,633 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak, also 0,5085 Grm. = 8,968 Grm. des Eisensalzes.

Zweiter Versuch. 0,6445 Grm. Uebermangansäure auf dieselbe Weise behandelt, oxydirten 11,298 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak 1 : 17,633 = 0,6445 : 11,366,

Dritter Versuch. Zur Bestimmung des Mangans wurden 0,544 Grm. Uebermangansäure in Wasser gelöst, die Lösung durch Salzsäure zersetzt, und das Mangan kochend durch kohlensaures Natron gefällt. Das Gewicht des durch Glühen des kohlensauren Manganoxyduls entstandenen Manganoxyduloxyds betrug 0,3755 Grm. = 0,2707 Grm. Mangan = 49,76 Proc.

Die Zusammensetzung der Uebermangansäure ergiebt sich also

		berechnet	gefunden
2 At. Mangan	= 689,36	49,61	49,76
7 At. Sauerstoff	= 700	50,39	50,39
	1389,36	100	100,15.

Andere Erscheinungen finden statt, sobald das mangansaure oder übermangansaure Kali Chlorverbindungen enthält. Dumas (*Annales de Chimie et Physique T. 36, p.* 81 im Jahre 1827) hat auf eine dann entstehende flüchtige Manganverbindung aufmerksam gemacht, welche er durch Uebergiefsen von übermangansaurem Kali mit Schwefelsäure und Zusatz von Kochsalz erhielt. Er beschreibt sie als grünlich braunes, bei — 15 bis 20° zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit condensirbares Gas. Eine Analyse hat er nicht angeführt, doch ist diese Verbindung als der Uebermangansäure entsprechend, aus 2 Atomen Mangan und 7 Atomen Chlor zusammengesetzt in den Lehrbüchern angeführt. Die von ihm angegebenen Erscheinungen treten sowohl bei übermangansaurem, wie bei mangansaurem Kali nach Zusatz von Schwefelsäure und Kochsalz hervor, nur schien mir die Flüchtigkeit der Verbindung weniger grofs, da namentlich beim gelinden Erwärmen der Mischung bis 30—40° die Gefäfse mit dem dunkel grünlich braunen Gase, welches durch die geringste Menge Feuchtigkeit in Uebermangansäure, Mangansuperoxyd und Chlor, höchst wahrscheinlich im ersten Augenblick in Uebermangansäure und Salzsäure zersetzt wird, sich füllen. Kommt daher das Gas mit feuchter Luft in Berührung, so bilden sich sogleich purpurrothe Nebel, die sich an den Gefäfswänden ansetzen; höchst

wahrscheinlich beruht hierauf die von Personne und Lhermite (Journ. pharm. 19) angegebene Isolirung der Uebermangansäure. Der Geruch des Gases ist eigenthümlich, an Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff erinnernd; es wirkt heftig auf die Respirationsorgane, so dafs schon die geringste Beimengung von Chlor- oder chlorsauren Verbindungen im übermangansauren Kali auf diese Weise erkannt wird. Leider konnte ich durch Verdichtung des Gases nur sehr unbedeutende Mengen der flüchtigen Verbindung erhalten, so dafs eine Analyse, auch wegen des sich gleichzeitig entwickelnden Chlors nicht möglich war. Den einzigen Anhaltepunkt gewährt hier die sich gleichfalls als ölige Tropfen abscheidende Verbindung, welche, wenn sie keine bestimmte Zusammensetzung hat, doch so viel von der Chlorverbindung enthält, dafs ein Schlufs auf die Zusammensetzung derselben möglich ist. Sie hat die Farbe und die physikalischen Eigenschaften der Uebermangansäure, stöfst aber an feuchter Luft dichte violette Nebel aus; ihre Zersetzung durch Wasser erfolgt bei weitem lebhafter, wie die Lösung der Uebermangansäure, und ist am meisten der des Phosphoroxychlorids vergleichbar; es entweicht dabei stets Chlor durch Einwirkung der gebildeten Salzsäure auf die Uebermangansäure, weshalb auch sogleich in der Flüssigkeit ein Niederschlag von Mangansuperoxydhydrat erfolgt. Im Wasserbade erhitzt erfolgt Detonation bei derselben Temperatur, wie bei der Uebermangansäure, doch bis dahin entweichen fortwährend die erwähnten grünlichbraunen Dämpfe. Die Analyse habe ich mit den bei der Analyse der Uebermangansäure angegebenen Vorsichtsmaafsregeln nach derselben Methode ausgeführt; ich wandte dazu die Verbindung an, welche ich bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf mangansaures Kali und Kochsalz erhielt, um alle Verhältnisse denen der Bildung des Chromacichlorids anzupassen.

Erster Versuch. 0,4719 Grm. oxydirten 6,5785 Grm. schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniak; in derselben Flüs-

sigkeit wurde das Chlor bestimmt; es wurden 0,4918 Grm. Chlorsilber erhalten = 0,1216 Grm. Chlor = 25,76 Proc. Diese entsprechen 1,34421 Grm. des Eisendoppelsalzes, so dafs die übrigen 5,23409 Grm. desselben durch Sauerstoff, also durch 0,1068 Grm. Sauerstoff = 22,63 Proc. oxydirt sind; es ist diefs sehr nahe das Verhältnifs von 1 Atom Chlor auf 4 Atome Sauerstoff (0,1216 : 0,1068 = 443,28 : 389,3), so dafs also die entstandenen 2 Atome Manganoxydul mit 4 Atomen Sauerstoff und 1 Doppelatom Chlor zu $Mn^2 ClO^6$ verbunden wären.

Zweiter Versuch. In 0,4353 Grm. wurde der Mangangehalt ganz wie bei der Untersuchung der Uebermangansäure bestimmt; es wurden 0,243 Grm. Manganoxyduloxyd = 0,1752 Grm. Mangan = 40,24 Proc., die sich also mit 11,67 Proc. Sauerstoff zu 51,91 Proc. Manganoxydul verbinden, erhalten.

		berechnet	gefunden
2 Mn	689,36	39,78	40,24
Cl	443,28	25,59	25,76
6 O	600,00	34,63	22,63
			11,67
	1732,64	100,00	100,30.

Nach dieser Zusammensetzung zu schliefsen würde 1 Grm. der Substanz 14,1403 Grm. des Eisendoppelsalzes oxydiren; von verschiedenen Bereitungen habe ich das Product der Prüfung in dieser Beziehung unterworfen, und stets sehr annähernde Resultate erhalten:

Obige 0,4719 Grm. oxydirten 6,5783 Grm. = 1 : 13,94;
0,5010 » » 7,1150 » = 1 : 14,29;
0,250 » » 3,4740 » = 1 : 13,91.

Wenn vielleicht dennoch die so erhaltene Substanz keine Verbindung von bestimmter Zusammensetzung, sondern nur eine Lösung der Chlorverbindung in der Uebermangansäure ist, wie es weitere Analysen erweisen müssen, so folgt doch daraus, dafs die Chlorverbindung in ihrer Zusammensetzung der Uebermangansäure, nicht aber der Man-

gansäure entspricht, also nicht etwa ein dem Chromacichlorid entsprechendes Manganacichlorid ist.

Ich habe diese Untersuchungen im Laboratorium des Hrn. Geheimrath Mitscherlich ausgeführt.

III. *Ueber die Abhängigkeit des Elasticitätsmoduls vom Atomgewicht*; von *Hermann Vogel.*

Assistent am königl. mineralogischen Museum der Universität zu Berlin.

Zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper sind im Laufe der Zeit viele interessante Beziehungen aufgefunden worden, die zu richtigen Schlufsfolgerungen in Betreff der physikalischen und chemischen Constitution der Körper Veranlassung gegeben haben. So hat man die Abhängigkeit der Krystallform, des specifischen Gewichts, der specifischen Wärme, des Siedepunkts u. s. w. von der chemischen Zusammensetzung und dem Atomgewicht nachgewiesen und durch Gesetze ausgedrückt.

In dieser Abhandlung soll gezeigt werden, dafs auch der Elasticitätsmodul und der Ausdehnungscoëfficient in einer gesetzmäfsigen Beziehung zum Atomgewichte stehen.

Ist α der Längenausdehnungscoëfficient durch Wärme, w die specifische Wärme und s das specifische Gewicht eines prismatischen Metallstabes von der Länge 1, dem Querschnitt 1 und der Temperatur 1°, die Wärmemenge eines dem Stabe gleichen Volumens Wasser von derselben Temperatur = 1, so ist die Wärmemenge, die der Metallstab enthält

$$= sw.$$

Durch diese Wärmemenge erfährt er eine Längenausdehnung, die gleich dem Ausdehnungscoëfficienten α ist. Nimmt man nun die Ausdehnung der Wärmemenge proportional

an, so ist die Ausdehnung, die der Stab durch die *Wärmeeinheit* erleiden würde

$$= \frac{\alpha}{sw}.$$

Derselbe Stab erleidet durch eine, in der Richtung der Länge wirkende, dehnende, der Gewichtseinheit gleiche Kraft eine Ausdehnung, die man den *Dehnungsquotienten* nennt.

Ist nun die Arbeit, welche die Wärmeeinheit zu leisten vermag, eine constante Gröfse, so werden die Ausdehnungen, welche verschiedene Metalle durch die Wärmeeinheit erfahren, in demselben Verhältnisse zu einander stehen, wie ihre Dehnungsquotienten.

Der reciproke Werth des Dehnungsquotienten ist nach Young's Definition der *Elasticitätsmodul*. Nennt man die Dehnungsquotienten für verschiedene Metalle $d, d', d'', d''' \ldots$, deren Elasticitätsmodul entsprechend $m, m', m'', m''' \ldots$, die Ausdehnungscoëfficienten $\alpha, \alpha', \alpha'', \alpha''' \ldots$, die specifischen Wärmen $w, w', w'', w''' \ldots$ und die specifischen Gewichte $s, s', s'', s''' \ldots$, so gilt nach der oben angegebenen Folgerung die Gleichung:

$$d : d' : d'' \ldots = \frac{\alpha}{ws} : \frac{\alpha'}{w's'} : \frac{\alpha''}{w''s''};$$

Setzt man hier für d den Werth $\frac{1}{m}$, so erhält man

$$m : m' : m'' = \frac{ws}{\alpha} : \frac{w's'}{\alpha'} : \frac{w''s''}{\alpha''} \quad . \quad . \quad . \quad (1),$$

d. h. *die Elasticitätsmodule verhalten sich wie die Producte aus der specifischen Wärme, dem specifischen Gewicht und dem reciproken Werthe des Ausdehnungscoëfficienten.* Dieser Satz läfst sich auch ausdrücken durch die Gleichung

$$\frac{m\alpha}{ws} = \text{Const.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Zur Prüfung der Richtigkeit dieses Satzes habe ich folgende Tabelle berechnet.

Es ist für:

	m	$\frac{ws}{\alpha}$	$\frac{m\alpha}{ws}$
Silber	7576	3096	2,44
Kupfer	12536	4937	2,54
Zinn	4643	1960	2,36
Eisen	19903	7132	2,79
Cadmium	4241	1543	2,74
Gold	8600	4091	2,10
Platin	16160	8037	2,01
Blei	2278	1232	1,85
Zink	7536	2369	3,18

Die Zahlen für m und s sind von Wertheim, der beide für dasselbe Metall bestimmt hat, die Zahlen für w von Regnault, die für α nach Dulong, Petit u. a.

Die Werthe für m sind, wie aus Wertheim's Angaben hervorgeht, nicht constant, sondern schwanken nach der Untersuchungsmethode (Schwingungsversuche geben etwas gröfsere Module als Dehnungsversuche) und nach der mechanischen Behandlung des zu prüfenden Metalls. In der Tabelle sind, um Willkür möglichst auszuschliefsen, die aus den Längsschwingungen berechneten Werthe von m für *gezogene* Metalle (Zink und Zinn ausgenommen) gesetzt.

Das Mittel aus den Werthen der vierten Columne ist 2,44, also gerade der Werth von $\frac{m\alpha}{ws}$ für Silber. Mit diesem Mittel stimmen die Zahlen für Kupfer, Zinn, Eisen, Cadmium, Gold ziemlich gut, die von Platin weniger überein. Die gröfste Abweichung zeigen Blei und Zink, deren Elasticitätsmodule nach Wertheim sehr beträchtlich schwanken.

Jedenfalls würden die Werthe von $\frac{m\alpha}{ws}$ noch besser übereinstimmen, wenn m, α, w, s für dasselbe Metallstück bestimmt worden wären.

Aus dem Gesetze

$$\frac{m\alpha}{ws} = \text{Const.}$$

ergiebt sich die oben erwähnte Relation zwischen dem

Atomgewicht und dem Elasticitätsmodul nach dem Gesetze von **Dulong, Petit** und **Regnault**, dafs das Product aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht eine constante Gröfse ist.

Nennt man das Atomgewicht A, so ist also

$$A w = \text{Const.}$$

diefs in die Gleichung 2) eingesetzt liefert:

$$\frac{m \alpha A}{s} = \text{Const.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

Demnach ist das Product aus dem Elasticitätsmodul, dem Atomgewicht, dem Ausdehnungscoëfficienten und dem reciproken Werthe des specifischen Gewichts eine constante Gröfse.

Berechnet man $\frac{m \alpha A}{s}$ für verschiedene Metalle, so wird man Werthe erhalten, die jedenfalls noch mehr differiren, als die in der ersten Tabelle gegebenen Werthe von $\frac{m \alpha}{w s}$ was nicht auffallend erscheinen kann, wenn man in Betracht zieht, dafs die beiden Gleichungen

$$\frac{m \alpha}{w s} = \text{Const. und } A w = \text{Const.},$$

auf welche sich die Folgerung $\frac{m \alpha A}{s} = \text{Const.}$ gründet, nicht absolut, sondern nur annähernd richtig sind.

Die Berechnung der Werthe von $\frac{m \alpha A}{s}$ ergab mit Zugrundelegung der in der ersten Tabelle angewendeten Zahlen und der hier folgenden Werthe für A beim

	A	$\frac{m \alpha A}{s}$
Silber	54,05	7,44
Kupfer	31,7	7,67
Zinn	58	7,69
Eisen	28	8,90
Cadmium	56	8,71
Gold	98,5	6,56
Platin	98,7	6,23
Blei	103,7	6,03
Zink	32,6	10,22.

Für Silber und Gold sind hier die thermischen Aequivalente eingesetzt. Der Mittelwerth aus den Zahlen der dritten Spalte ist 7,716; mit diesem stimmen die Werthe von Silber, Kupfer und Zinn nahezu, weniger die von Eisen, Cadmium, Gold, Platin, Blei, am wenigsten der vom Zink überein.

In Anbetracht des Umstandes, dafs alle in der Formel $\frac{m\alpha A}{s}$ enthaltenen Werthe, A ausgenommen, innerhalb gewisser Gränzen schwanken und noch dazu von verschiedenen Beobachtern an verschiedenen Metallstücken bestimmt worden sind, ist eine solche Uebereinstimmung immerhin merkwürdig genug.

Die Gleichungen (2) und (3) geben ein Mittel ab, den Elasticitätsmodul eines Körpers aus dem specifischen Gewicht, dem Ausdehnungscoëfficienten, dem specifischen oder dem Atomgewicht zu berechnen.

Aus dem allgemeinen Gesetze

$$\frac{m\alpha A}{s} = \text{Const.}$$

lassen sich folgende specielle Fälle ableiten:

a) *Stehen die Werthe von $\frac{\alpha}{s}$ in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander, so ist das Product aus dem Atomgewicht oder dem Multiplum desselben und dem Elasticitätsmodul eine constante Gröfse.*

So ist z. B. bei Silber und Kupfer das Verhältnifs $\frac{\alpha}{s} : \frac{\alpha'}{s'}$ nahezu $= 1$, deshalb ist

beim Kupfer $mA = 397391$
» Silber » » $= 409482$

Auf eine solche Abhängigkeit des Elasticitätsmoduls vom Atomgewicht hat schon Masson in seiner Arbeit: *sur l'elasticité des corps solides* (*Annal. de chem. et phys. T. III* 1841, Pogg. Annal. Bd. 56) aufmerksam gemacht. »Er sagt: »Multiplicirt man den Elasticitätscoëfficienten eines einfachen Körpers mit dem Multiplum oder Submultiplum seines Aequivalents, so erhält man eine constante Zahl. Auffallend

ist dieses Resultat beim Zink, Kupfer und Eisen.« Er giebt dazu folgende numerische Belege:

	Elasticitäts-coëffic.	Atomg.	willkürlicher Factor.	Product.
Eisen	0,384	3,39	2	2,63
Kupfer	0,536	4,03	—	2,39
Zink	0,630 [1])	3,95	—	2,48
Zinn	1,572 [1])	7,35	$\frac{1}{5}$	2,31
Silber	1,092	6,75	$\frac{1}{3}$	2,45.

Masson nimmt aber hier für den Elasticitätscoëfficienten nicht den oben gebrauchten Werth m, sondern den reciproken Werth von m, d. h. den Dehnungsquotienten, den er selbst beim Eisen, Kupfer, Zink und Zinn bestimmt hat. Der Werth für Zink ist, wie er selbst angiebt, ungenau. Für Zinn nimmt er in der Tabelle nicht den von ihm selbst gefundenem Werth 1,4103, sondern den von Chladni angegebenen 1,572; ebenso beim Silber. Masson's Zahlen für den Dehnungsquotienten stimmen nur wenig mit den aus Wertheim's zahlreichen Versuchen hervorgehenden überein; sie stehen aber ungefähr in demselben Verhältnisse zu einander, den Werth für Zink ausgenommen, der nach Wertheim so beträchtlich schwankt, dafs man darauf kein Gesetz gründen kann. Mit Benutzung der Wertheim'schen Zahlen kann die annähernde Richtigkeit der Masson'schen Angabe für Eisen, Kupfer, Silber und Zinn nachgewiesen werden, wenn man dabei die von Masson gewählten Coëfficienten (siehe Tabelle) mit in Rechnung bringt. Es läfst sich leicht nachweisen, warum bei diesen Metallen das Product aus dem Multiplum oder Submultiplum des Atomgewichts und dem Dehnungsquotienten eine constante Zahl geben mufs.

Ist q der in der Tabelle von Masson gebrauchte »willkürliche Factor« so ist nach Masson $\frac{A}{m} q = \text{Const.}$

1) Im Original und in der Uebersetzung sind zwei Druckfehler, indem für Zink 0,063 statt 0,63 und für Zinn 15,72 statt 1,572 gesetzt ist.

Nun ist nach 2)

$$\frac{m\alpha A}{s} = \text{Const.};$$

setzt man das Verhältnifs der beiden Constanten $= n$, dann ist

$$\frac{m\alpha A}{s} = \frac{nA}{m} \cdot q$$

also

$$q = \frac{\alpha m^2}{sn}$$

das Product aus dem Multiplum oder Submultiplum des Atomgewichts wird demnach nur dann eine constante Zahl geben, wenn die Werthe von q $\frac{\alpha m^2}{sn}$ für verschiedene Metalle in einem sehr einfachen Verhältnisse zu einander stehen. Sucht man nun die Werthe für $\frac{\alpha m^2}{s}$ für die oben erwähnten Metalle, so findet man

für Eisen	632,07
Kupfer	301,65
Silber	105,66
Zinn	60,52

Wie man sieht, stehen diese Werthe sehr nahe in demselben Verhältnisse zu einander, wie die von Masson gewählten Factoren

2, 1, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{5}$ (siehe Tabelle 2).

Masson sagt in Bezug auf seine Angaben: »Obgleich ich diese Thatsache nur dem Zufall zuschreibe, so glaube ich doch, sie angeben zu müssen, weil man bei so schwierigen und wenig vorgerückten Forschungen, wie in der Molecularphysik, keine Angabe, die von Werth seyn könnte, vernachlässigen darf.«

Ich glaube hiermit nachgewiesen zu haben, dafs diese Thatsache keineswegs zufällig, sondern gesetzlich begründet ist.

b) Ist für verschiedene Metalle $m\alpha$ eine constante Gröfse, so ist der Quotient $\frac{A}{s}$ d. h. das specifische Volumen bei diesen Metallen gleich.

So ist z. B. für Eisen $m\alpha = 0{,}2458$, $\frac{A}{s} = 3{,}6$

für Kupfer » $= 0{,}2157$, $\frac{A}{s} = 3{,}6$

ferner für Silber » $= 0{,}1446$, $\frac{A}{s} = 10{,}4$

für Gold » $= 0{,}1260$, » $= 10{,}6$.

Natürlich kann hier nicht von absoluter, sondern nur von annähernder Uebereinstimmung der Werthe von $\frac{A}{s}$ und von $m\alpha$ die Rede seyn.

Diese Gleichheit der specifischen Volume für Eisen und Kupfer einerseits, für Gold und Silber andererseits hat schon Kopp nachgewiesen. Er bemerkt dazu, dafs die specifischen Volume der festen Körper sehr ungleich sind und im Allgemeinen nicht in einfachen Verhältnissen zu einander stehen und sagt [1]: »dafs ihre specifischen Volume keine einfacheren Verhältnisse zeigen, mag zum Theil darauf beruhen, dafs wir dieselben noch nicht für wirklich vergleichbare Temperaturen, für die Schmelzpunkte z. B. kennen.« — Dieser Umstand ist jedenfalls von Einflufs, die hauptsächlichste Ursache der Ungleichheit der specifischen Volume liegt aber, wie aus obigem Gesetze hervorgeht, in der Ungleichheit der Werthe von

$$m\alpha.$$

Die übrigen Folgerungen, welche sich aus dem Gesetze:

$$\frac{m\alpha A}{s} = \text{Const.}$$

in *ähnlicher Weise wie a)* und *b)* ableiten lassen, übergehe ich hier.

Die erwähnten Beziehungen zwischen den mechanischen, thermischen und chemischen Eigenschaften der Körper geben noch zu mehreren nicht uninteressanten Schlüssen Veranlassung.

1) Dessen »physikalische Chemie« S. 743.

Aus der Gleichung 2)

$$\frac{m\alpha}{ws} = \text{Const.}$$

oder

$$m = \frac{ws}{\alpha} \times \text{Const.}$$

folgt, dafs m mit der Dichtigkeit wachsen mufs, falls w und α sich nicht, oder doch nicht in demselben Maafse ändern. Wertheim hat wirklich nachgewiesen (a. a. O.), dafs der Werth von m für dasselbe Metall im Allgemeinen mit der Dichtigkeit wächst.

Ferner ergiebt sich aus der Gleichung

$$m = \frac{ws}{\alpha} \times \text{Const.}$$

dafs m mit steigender Temperatur sich vermindern mufs; denn mit Erhöhung der Temperatur vermindert sich s, und vergröfsert sich α; w wächst ebenfalls in höherer Temperatur, jedoch in viel geringerem Maafse als α, so ist beim

	w [1]		α [2]	
	von 0—100°	von 0—300°	von 0—100°	von 0—300°
Platin	0,0335	0,0343	0,000884	0,00275
Eisen	0,1098	0,1218	0,001182	0,00440
Kupfer	0,0949	0,1013	0,001718	0,00564

Deshalb mufs der Werth von $\frac{ws}{\alpha}$, also auch der Werth von m in höherer Temperatur kleiner werden. Diese Verminderung des Elasticitätsmoduls in höherer Temperatur hat Wertheim ebenfalls beobachtet.

Wertheim wies ferner auf empirischem Wege nach, dafs das Product aus dem Elasticitätsmodul und der siebenten Potenz des Molecularabstandes nahezu eine Constante ist für Blei, Cadmium, Silber, Gold, Zink, Palladium und Eisen. Unter Molecularabstand versteht Wertheim den Ausdruck $\sqrt[3]{\frac{A}{s}}$ d. h. die Cubikwurzel aus dem

1) Nach Regnault.
2) Nach Dulong und Petit.

Verhältnifs des (thermischen) Aequivalents zum specifischen Gewicht. Es ist also

$$m\left(\sqrt[3]{\frac{A}{s}}\right)^7 = \text{Const.},$$

combinirt man diese Gleichung mit der Gleichung 3) und setzt das Verhältnifs der beiden Constanten $= v$, so folgt

$$m\left(\sqrt[3]{\frac{A}{s}}\right)^7 v = \frac{m A \alpha}{s}$$

also

$$\alpha = \left(\sqrt[3]{\frac{A}{s}}\right)^4 v.$$

Demnach ist α d. h. der Wärmeausdehnungscoëfficient proportional der vierten Potenz des Molecularabstandes.

Dieses Gesetz gilt natürlich nur für die oben angeführten Metalle, so weit für dieselben auch die Gleichungen (2) und (3) Gültigkeit haben.

Es ist hier zu bemerken, dafs der Werth von $m\left(\sqrt[3]{\frac{A}{s}}\right)^7$ zwischen ziemlich weiten Gränzen schwankt (die Logarithmen dieses Werthes variiren nach Wertheim von 8,05469 bis 8,16337 bei den erwähnten Metallen) und dafs gerade für Kupfer und Zinn, für welche die Gleichungen (2) und (3) ziemlich genau gelten, dieser Werth vom Mittelwerthe sehr beträchtlich abweicht, so dafs für diese der Satz

$$m\left(\sqrt[3]{\frac{A}{s}}\right)^7 = \text{Const.}$$

nicht anwendbar ist.

Bei Berechnung des Werthes $\left(\sqrt[3]{\frac{A}{s}}\right)^4$ erhielt ich beim

		Die Werthe von α sind:
Silber	2,016	0,00001909
Eisen	1,127	1235
Cadmium	2,638	3130

Eine annähernde Proportionalität zwischen α und $\left(\sqrt[3]{\frac{A}{s}}\right)^4$ ist hieraus nicht zu verkennen.

Für ein und dasselbe Metall ist nach Wertheim der Werth $m\left(\sqrt[3]{\frac{A}{s}}\right)^7$ sehr nahe constant. Er ändert sich aber mit der Temperatur und zwar, wie Wertheim angiebt, in einem viel stärkeren Verhältnifs, als es vermöge der blofsen Ausdehnung geschehen müfste.

Diese Thatsache kann nicht mehr befremden, wenn man berücksichtigt, dafs in höherer Temperatur sich nicht blofs s, sondern auch, wie oben nachgewiesen wurde, m vermindert und zwar, wegen des Wachsens des Werthes von α in höherer Temperatur, in viel stärkerem Verhältnifs als s.

Es liefsen sich wohl noch mehrere interessante Folgerungen aus den Beziehungen zwischen den mechanischen, chemischen und thermischen Eigenschaften der Körper ableiten. Man darf aber hierbei nicht zu weit gehen, weil die oben angeführten Gesetze, welche diese Beziehungen ausdrücken, nur annähernd richtig sind und bei der Combination mit ähnlichen nur annähernd richtigen Gesetzen leicht zu Resultaten führen können, welche den Thatsachen geradezu widersprechen.

Berlin im April 1860.

IV. *Mittheilungen aus dem Laboratorium; von R. Schneider.*

VIII. Ueber einige Doppelsalze des Iodwismuths; von W. Linau.

Vor Kurzem hat J. Schäfer[1]) einige Doppelsalze des Iodantimons beschrieben, die zum Theil in wohlausgebildeten Krystallen erhalten wurden. Es liefs sich erwarten, dafs ähnliche Verbindungen mit Iodwismuth würden hervorgebracht werden können, umsomehr, als bereits Arppe[2]) vor längerer Zeit eine solche, nämlich das Kalium-Wismuthiodid ($2KJ$, $BiJ_3 + 4HO$) dargestellt hatte. Diese Erwartung hat sich bestätigt gefunden; zugleich hat sich gezeigt, dafs auch in Bezug auf diese Doppelsalze das Antimon und Wismuth ihr sonst so analoges Verhalten nicht verläugnen.

Die im Folgenden beschriebenen Salze wurden dargestellt durch Sättigen erwärmter, concentrirter Lösungen der betreffenden positiven Iodmetalle mit Iodwismuth und langsames Verdunstenlassen der Auflösungen bei mittlerer Temperatur. Das Iodwismuth wurde dabei in Form dünner, durch Sublimation erhaltener Blätter angewandt.

Da diese Salze nur aus sehr concentrirten Lösungen zum Anschufs gebracht werden können und da das Umkrystallisiren derselben aus naheliegenden Gründen sich verbietet, so ist es schwierig, dieselben völlig rein zu erhalten. Man wird es hiernach erklärlich finden, dafs bei den weiter unten mitgetheilten Analysen Resultate erhalten wurden, die sich mit den Voraussetzungen der Theorie nicht immer in genauer Uebereinstimmung befinden. Trotzdem werden die aufgestellten Formeln, hoffe ich, gerechtfertigt erscheinen.

1) Diese Annalen Bd. 109, S. 611.
2) Diese Annalen Bd. 64, S. 237.

Leider haben genaue Messungen der zum Theil sehr schön krystallisirenden Salze nicht ausgeführt werden können, da diese an der Luft mit großer Begierde Feuchtigkeit anziehen und in Folge dessen oberflächlich schnell erblinden.

1. Iodnatrium-Iodwismuth.

Kleine granatrothe Krystalle, die mit dem von Schäfer (*l. c.*) dargestellten Iodnatrium-Iodantimon ($3NaJ, 2SbJ^3 + 24HO$) isomorph (d. h. rechtwinklich vierseitige Prismen) zu seyn scheinen.

Behufs der Analyse wurde das Salz durch längere Digestion mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak zersetzt, übrigens nach bekannten Methoden verfahren. Das Natrium wurde unter der Form von schwefelsaurem Natron gewogen.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1) 1,036 Grm. gaben 0,248 Grm. Wismuthoxyd, 1,191 Grm. Iodsilber und 0,129 Grm. schwefelsaures Natron.
2) 1,006 Grm. gaben 1,161 Grm. Iodsilber.
3) 0,973 Grm. gaben 0,225 Grm. Wismuthoxyd.
4) 0,765 Grm. verloren beim Erhitzen bis 150° 0,096 Grm. Wasser.

Diese Data führen zu der Formel $3NaJ, 2BiJ_3 + 24HO$.

	Berechnet.		Gefunden:				
			I.	II.	III.	IV.	Mittel:
3 Na	= 69	— 3,8 Proc.	4,0	—	—	—	4,0
2 Bi	= 416	— 22,5 »	21,4	—	20,6	—	21,0
9 J	= 1143	— 62,0 »	62,0	62,5	—	—	62,25
24 HO	= 216	— 11,7 »	—	—	—	12,6	12,6
	1844	100,0					99,85.

Das Salz hat also eine dem Iodnatrium-Iodantimon entsprechende Zusammensetzung.

2. Iodammonium-Iodwismuth.

Dieses schöne Salz krystallisirt in grofsen rectangulären Prismen, an den Enden mit einer vierflächigen Zuspitzung, deren Flächen auf den Kanten des Prismas aufgesetzt sind. Das Salz ist allem Anscheine nach isomorph mit dem von Schäfer dargestellten Iodammonium-Iodantimon ($4NH^4J$, $SbJ_3 + 6HO$). Die Krystalle sind von dunkel rothbrauner Farbe, fast genau übereinstimmend mit der des Nitroprussidnatriums. Zerrieben geben sie ein zinnoberrothes Pulver, das beim Entwässern schwarz wird.

Die Analyse dieses Salzes wurde gleichfalls nach bekannten Methoden ausgeführt. Behufs der Bestimmung des Ammoniums wurde das Salz mit überschüssiger Natronlauge destillirt, das Ammoniak in Normal-Schwefelsäure aufgefangen und maafsanalytisch bestimmt.

1) 1,246 Grm. gaben 0,237 Grm. Wismuthoxyd und 1,670 Grm. Iodsilber.
2) Das aus 1,115 Grm. bei der Destillation mit NaO entwickelte Ammoniak sättigte 3,7 CC. Normal-Schwefelsäure. Diesen entsprechen 0,0666 Grm. Ammonium.
3) 1,036 Grm. verloren beim Erhitzen bis auf 140° im Luftbade 0,048 Grm. Wasser.

Die Zusammensetzung dieses Salzes wird hiernach durch die Formel $4NH_4J$, $BiJ_3 + 6HO$ ausgedrückt. Dieser entsprechen folgende Zahlen:

		Berechnet:	Gefunden:
$4NH_4$	= 72	5,88 Proc.	5,97
Bi	= 208	17,00 »	17,05
7 J	= 889	72,7 »	72,44
6 HO	= 54	4,41 »	4,70
	1213	100,00	100,16.

3. Iodbaryum-Iodwismuth.

Kleine rhombische Prismen von lebhaftem Glanz und hochrother Farbe; im pulverisirten Zustande carminroth, nach dem Entwässern schwarz.

Die Analyse ergab Folgendes:

1) 1,061 Grm. gaben 1,089 Grm. Iodsilber, 0,210 Grm. Wismuthoxyd und 0,215 Grm. schwefels. Baryterde.

2) 0,534 Grm. hatten nach 9 stündigem Erhitzen bis auf 150° 0,071 Grm. Wasser verloren.

Aus diesen Zahlen leitet sich die Formel 2 Ba J, Bi J_3 + 18HO ab.

		Berechnet:	Gefunden:
2 Ba	= 137	11,9 Proc.	11,9
Bi	= 208	18,2 »	17,7
5 J	= 635	55,6 »	55,4
18HO	= 162	14,18 »	13,3
	1142	100,00	98,3

Das Salz hat also eine dem Iodbaryum - Iodantimon (2 Ba J, Sb J_3 + 18HO) entsprechende Zusammensetzung und scheint auch dieselbe Gestalt wie dieses zu haben.

4. Iodcalcium - Iodwismuth.

Dunkelrothe, glasglänzende, rhombische Prismen und Blätter mit gerade aufgesetzter Endfläche. Das Pulver derselben ist lebhaft carminroth, im wasserfreien Zustande fast schwarz. Das Salz hält (ebenso wie das Baryumsalz) sein Krystallwasser hartnäckig fest; erst bei längerem Erhitzen auf 150° wird dasselbe vollständig abgegeben.

Bei der Analyse wurde das Salz durch längere Digestion mit einer ziemlich concentrirten Auflösung von kohlensaurem Natron zersetzt. Kalk und Wismuth wurden durch Schwefelwasserstoff getrennt. Die Resultate waren folgende:

1) 1,211 Grm. der Prismen gaben 0,273 Grm. Wismuthoxyd; 1,356 Grm. Iodsilber und 0,123 Grm. kohlensaure Kalkerde.

2) 1,053 Grm. derselben Prismen verloren bei 6 stündigem Erhitzen auf 150° 0,169 Grm. Wasser.

3) 0,857 Grm. ausgesuchter Blätter gaben 0,186 Grm. Wismuthoxyd; 0,954 Grm. Iodsilber und 0,083 Grm. kohlensaure Kalkerde.

Diese Zahlen führen zu der Formel: $2 CaJ, BiJ_3 + 18 HO$.

		Berechnet:		Gefunden:			
				I.	II.	III.	Mittel:
2 Ca	= 40	3,9	Proc.	4,0	—	3,8	3,9
Bi	= 208	19,9	»	20,2	—	19,3	19,7
5 J	= 635	60,7	»	60,4	—	60,1	60,2
18 HO	= 162	15,5	»	—	16	—	16
	1045	100,0					99,8.

Das Salz hat demnach eine dem Baryumsalze entsprechende Zusammensetzung.

5. Iodmagnesium-Iodwismuth.

Dunkel granatrothe, rectanguläre Prismen mit einer schiefen Endfläche, die auf der schmalen Seitenfläche des Prismas gerade aufgesetzt ist. Auch dieses Salz ist im gepulverten Zustande carminroth, im wasserfreien schwarz. Es hält mit bemerkenswerther Hartnäckigkeit sein Krystallwasser zurück und bedarf zur vollständigen Entwässerung einer Temperatur von 175°.

Als das Salz behufs der Analyse durch erwärmte, concentrirte Sodalösung zersetzt wurde, zeigte sich, dafs die gröfste Menge der Magnesia (vielleicht als Iodnatrium-Iodmagnesium?) in die alkalische Lösung übergegangen war. Dieselbe wurde daraus nach der Fällung des Iods auf gewöhnliche Weise abgeschieden. In dem Rückstande von der Digestion mit kohlensaurem Natron wurden Magnesia und Wismuth durch Schwefelwasserstoff getrennt. Die Ergebnisse der Analyse waren folgende:

1) 1,056 Grm. gaben 1,182 Grm. Iodsilber und 0,300 Grm. Wismuthoxyd.
2) 1,201 Grm. gaben 0,330 Grm. Wismuthoxyd und 0,072 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.
3) 0,685 Grm. verloren nach längerem Erhitzen auf 175°. 0,095 Grm. Wasser.

Daraus berechnet sich die Formel $MgJ, BiJ_3 + 12 HO$.

		Berechnet:		Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Mg	= 12	1,43	Proc.	—	1,3	—	1,3
Bi	= 208	24,88	»	25,5	24,5	—	25,0
4 J	= 508	60,7	»	60,4	—	—	60,4
12 HO	= 108	12,8	»	—	—	12,4	12,4
	836	100,0					99,1.

6. Iodzink-Iodwismuth.

Diefs Salz ist dem soeben beschriebenen Magnesiumsalze zum Verwechseln ähnlich, — es hat dieselbe Gestalt und Farbe wie dieses; seinen Wassergehalt giebt es aber weit leichter (schon bei 100°) vollständig ab.

Die Analyse wurde nach bekannten Methoden ausgeführt.

1) 1,005 Grm. gaben 0,060 Grm. Zinkoxyd, 0,267 Grm. Wismuthoxyd und 1,099 Grm. Iodsilber.

2) 1,096 Grm. gaben 0,290 Grm. Wismuthoxyd.

3) 1,000 Grm. verloren bei 100° 0,124 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich die Formel $ZnJ, BiJ_3 + 12HO$.

		Berechnet:		Gefunden: I.	II.	III.	Mittel.
Zn	= 32,5	3,7	Proc.	4,8	—	—	4,8
Bi	= 208	24,3	»	23,8	23,7	—	23,75
4 J	= 508	59,4	»	59,1	—	—	59,1
12HO	= 108	12,6	»	—	—	12,4	12,4
	856,5	100,0					100,05.

Obgleich zwischen dem gefundenen und dem berechneten Zinkgehalte eine nicht unbedeutende Differenz stattfindet, so empfiehlt sich doch, namentlich wegen der grofsen Uebereinstimmung des fraglichen Salzes mit dem Magnesiumsalze, die obige Formel vor andern zur Annahme. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs in dem untersuchten Salze etwas basisches Iodzink enthalten war.

Versuche, mit Eiseniodür und Iodcadmium entsprechende Doppelverbindungen darzustellen, hatten, obgleich die Lö

sungen dieser Iodüre namhafte Mengen von Iodwismuth aufnahmen, nicht den gewünschten Erfolg. Ebenso konnte durch Vermischen concentrirter Lösungen von Iodsilber in Iodnatrium mit solchen von Iodwismuth in Iodnatrium und Abdampfen kein Iodsilber-Iodwismuth erhalten werden; es schied sich zuerst eine grofse Menge Iodnatrium ab und der Rest der Lösung krystallisirte nicht. — Dagegen wurden aus gesättigten Auflösungen von Iodwismuth in Bromkalium, Bromnatrium, Bromammonium, Brommagnesium und Bromzink krystallisirte Doppelsalze erhalten; die Zusammensetzung dieser ist indefs bis jetzt nicht ausgemittelt worden.

IX. Ueber Kieselquecksilberfluorür, Kieselquecksilberoxydfluorid und Kieselquecksilberfluorid; von R. Finkener.

Nach **Berzelius**[1]) verwandelt sich frischgefälltes, noch feuchtes Quecksilberoxydul bei der Digestion mit Kieselfluorwasserstoffsäure in ein blafsgelbes Pulver; ein Theil der Verbindung löst sich in der Flüssigkeit auf, beim Abdampfen in kleinen Krystallen daraus anschiefsend. Weder für die Zusammensetzung dieser Krystalle noch für die jenes gelben Pulvers sind von **Berzelius** analytische Beläge beigebracht worden.

Man erhält das *Kieselquecksilberfluorür* leicht durch Auflösen von kohlensaurem Quecksilberoxydul in Kieselfluorwasserstoffsäure und Abdampfen der Lösung in wasserhellen prismatischen Krystallen, die durch Waschen mit wenig Wasser und Abpressen zwischen Fliefspapier von der anhaftenden Mutterlauge zu befreien sind.

Zur Analyse wurde über Schwefelsäure getrocknete Substanz angewandt. Ein beim Auflösen derselben in Wasser und wenig Salpetersäure ungelöst bleibender, geringer Rückstand wurde in Abrechnung gebracht. Das Quecksilber wurde als Chlorür, die Kieselfluorwasserstoffsäure als Kieselfluorbaryum bestimmt.

1) Diese Ann. Bd. I, S. 200.

1) 1,137 Grm. gaben 0,913 Grm. Quecksilberchlorür und 0,542 Grm. Kieselfluorbaryum.

2) 1,035 Grm. gaben 0,836 Grm. Quecksilberchlorür und 0,490 Grm. Kieselfluorbaryum.

Diese Zahlen führen, je nachdem man das Aequivalent des Siliciums zu 21 oder zu 14 annimmt, zu folgender Formel:

$$3\,Hg_2\,Fl, 2\,Si\,Fl_3 + 6\,HO \text{ oder:}$$
$$Hg_2\,Fl, \;\; Si\,Fl_2 + 2\,HO$$

wie folgende Zusammenstelluug zeigt:

		Berechnet:	Gefunden: I.	II.	Mittel:
$2Hg$	= 200	69,20 Proc.	68,34	68,74	68,54
$Si + Fl_3$	= 71	24,26 »	24,26	24,10	24,18
$2HO$	= 18	6,23 »	—	—	—
	289.	100,00.			

Die untersuchte Substanz kann also als wasserhaltiges Kieselquecksilberfluorür bezeichnet werden.

Berzelius (l. c.) hat angegeben, dafs beim Abdampfen einer kieselfluorwasserstoffsauren Auflösung von Quecksilberoxyd Kieselquecksilberfluorid in kleinen, nadelförmigen, schwach gelblichen Krystallen anschiefse.

Ich habe gefunden, dafs die unter solchen Umständen erhaltenen Krystalle, die übrigens das von Berzelius angegebene Verhalten zeigten, nicht Kieselquecksilberfluorid sind, sondern *wasserhaltiges Kieselquecksilberoxyfluorid.* Es wurden nämlich bei der Analyse der zwischen Fliefspapier abgeprefsten und über Schwefelsäure getrockneten Krystalle folgende Resultate erhalten:

1) 1,162 Grm gaben 0,877 Grm. Schwefelquecksilber und 0,518 Grm. Kieselfluorbaryum.

2) 0,903 Grm. gaben 0,679 Grm. Schwefelquecksilber und 0,407 Grm. Kieselfluorbaryum.

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$3\,Hg\,Fl, 2\,Si\,Fl_3, 3\,HgO + 9\,HO,$$

die sich, wenn man $Si = 14$ setzt, in folgender Weise vereinfacht:

$$Hg\,Fl, Si\,Fl_2, HgO + 3\,HO.$$

		Berechnet:	Gefunden: I.	II.	Mittel:
$Si + Fl^3 =$	71	23,20 »	22,69	22,94	22,82
$O =$	8	2,62 »	—	—	—
$3HO =$	27	8,82 »	—	—	—
$2Hg =$	200	65,36 Proc.	65,06	64,82	64,94
	306.	100,00.			

Das Kieselquecksilberfluorid wird schon bei gewöhnlicher Temperatur vom Wasser zersetzt; dabei tritt ein saures Salz in Lösung, während eine quecksilberoxydreiche basische Verbindung unter Form eines gelben Pulvers abgeschieden wird.

Wird eine Auflösung von Quecksilberoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure durch Abdampfen soweit concentrirt, bis sich die obige Verbindung auszuscheiden beginnt und dann bei einer Temperatur, die 15° C. nicht übersteigt, sich selbst überlassen, so bilden sich wasserhelle, farblose, rhomboëdrische Krystalle, die treppenförmig aneinander gereiht sind. Diese Krystalle sind äufserst unbeständig: sie zerfliefsen an der Luft und bei wenig erhöhter Temperatur freiwillig und verwittern über Schwefelsäure, so dafs es kaum möglich ist, dieselben mit ihrem normalen Gehalte an Krystallwasser und völlig frei von Mutterlauge darzustellen. Sie sind in Wasser fast vollständig löslich, verhalten sich übrigens wie das Kieselquecksilberoxyfluorid.

Durch rasches Abpressen zwischen Fliefspapier so viel wie möglich von der Mutterlauge befreite Krystalle wurden der Analyse unterworfen.

1) 1,241 Grm. gaben 0,605 Grm. Schwefelquecksilber = 42,03 Proc. Hg und 0,687 Grm. Kieselfluorbaryum = 28,18 Proc. $(Si + Fl_3)$.

2) 1,366 Grm. gaben 0,747 Grm. Schwefelquecksilber = 47,14 Proc. Hg und 0,862 Kieselfluorbaryum = 32,12 Proc. $(Si + Fl_3)$.

Diese Zahlen entsprechen annähernd der Formel des *Kieselquecksilberfluorides*.

	Gefunden:	
	I.	II.
Hg = 100	100	100
$Si + Fl^3$ = 71	67	68.

Auf den Wassergehalt der Verbindung läfst sich aus den erhaltenen Resultaten nicht mit Sicherheit schliefsen, da die Verluste zu sehr von einander abweichen. Nimmt man aus den obigen beiden Analysen das Mittel und berechnet den Rest als Wasser, so würde das Salz bestehen in 100 Theilen aus

44,58	Th.	Hg
30,15	»	$Si + Fl_3$
25,27	»	HO
100,00.		

Mit diesen Zahlen würde sich die Formel $Hg Fl, Si Fl_2 + 6 HO$ ziemlich gut in Einklang befinden. Dieselbe verlangt nämlich:

44,5	Proc.	Hg
31,5	»	$Si + Fl_3$
24,0	»	HO
100,0.		

Die Richtigkeit dieser Formel darf indefs noch nicht als ausgemacht angesehen werden.

X. Ueber das Verhalten des Zweifach-Schwefelzinns gegen Iod; von R. Schneider.

Ein inniges Gemenge von 1 Aequiv. Zweifach-Schwefelzinn (Mussivgold) und 2 Aequiv. Iod schmilzt, wenn es bei Luftabschlufs einer langsam gesteigerten Temperatur ausgesetzt wird, zu einer homogenen braunen Flüssigkeit zusammen, die beim Erkalten durch und durch krystallinisch erstarrt. Wird die geschmolzene Masse in einer Retorte bei sorgfältig abgehaltener Luft (unter Kohlensäure) bis gegen ihren Siedepunkt erhitzt, so verwandelt sie sich fast vollständig und mit Hinterlassung eines sehr unbedeutenden Rückstandes, in einen dunkelgelben Sublimat, der sich in

den kälteren Theilen der Retorte als ein lockeres Haufwerk kleiner glänzender Krystalle ansetzt.

Vor diesem gelben Sublimat erscheinen gewöhnlich einzelne lange dünne Krystalle von der Farbe des Iods. Dieselben scheinen aus Iodschwefel zu bestehen, denn sie verlieren beim Liegen an der Luft Iod unter Hinterlassung von reinem gelben Schwefel. Sie wurden stets nur in sehr geringer Menge erhalten, so dafs auf eine nähere Untersuchung derselben nicht eingegangen werden konnte.

Der gelbe Sublimat löst sich, ebenso die durch Zusammenschmelzen von Iod und Mussivgold unmittelbar erhaltene Masse, leicht und vollständig in Schwefelkohlenstoff mit gelbbrauner Farbe. Diese Lösung giebt beim langsamen Verdampfen, und zwar bis auf den letzten Tropfen, schöne, bisweilen ziemlich grofse Krystalle von der Farbe des zweifach chromsauren Kalis, deren Stichpulver gelb ist und die fast stets gekrümmte Flächen zeigen, wodurch die Erkennung ihrer Form wesentlich erschwert wird. Sie scheinen dem zwei- und zwei-gliedrigen Systeme anzugehören.

Versuche, dieselbe Substanz durch Behandeln von Mussivgold mit einer siedenden Auflösung von Iod in Schwefelkohlenstoff darzustellen, gaben ein negatives Resultat: Mussivgold wird von einer solchen Lösung durchaus nicht angegriffen. Dagegen nimmt dieselbe das auf nassem Wege dargestellte, sorgfältig getrocknete Zweifach-Schwefelzinn langsam auf und giebt dann beim Verdampfen Krystalle, die mit den oben erwähnten, durch Sublimation erhaltenen übereinstimmen.

Bei der Analyse wurde die Verbindung durch längere Digestion mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit zersetzt, aus der filtrirten Lösung das Iod als Iodsilber gefällt und der Rückstand (aus Zinnoxyd und Schwefel bestehend) durch Glühen in reines Zinnoxyd verwandelt.

Behufs der Schwefelbestimmung wurde die pulverisirte Substanz im langhalsigen Kolben mit Chlorwasserstoffsäure und chlorsaurem Kali in der Kälte behandelt, bis sich der

ausgeschiedene Schwefel vollständig oxydirt hatte und aus der verdünnten Lösung die Schwefelsäure durch Barytlösung gefällt. Aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit wurde in einem Falle, nach Beseitigung des überschüssigen Baryts durch Schwefelsäure, das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Schwefelzinn durch Rösten in Zinnoxyd verwandelt.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

1) 0,904 Grm. des gelben Sublimat (nicht aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt) gaben 0,199 Grm. Zinnoxyd und 1,2375 Grm. Iodsilber.

2) 1,152 Grm. desselben Sublimat gaben 0,764 Grm. schwefelsaure Baryterde.

3) 1,002 Grm. ausgelesene Krystalle (aus Schwefelkohlenstoff angeschossen) gaben 0,217 Grm. Zinnoxyd und 1,362 Grm. Iodsilber.

4) 1,129 Grm. ausgelesene Krystalle (anderer Anschufs) gaben 0,248 Grm. Zinnoxyd. Die Iodbestimmung ging in diesem Falle verloren.

5) 1,540 Grm. Krystalle (derselbe Anschufs wie 4) gaben 1,033 Grm. schwefelsaure Baryterde und 0,335 Grm. Zinnoxyd.

Diese Data führen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, zu der empirischen Formel $Sn S_2 J_2$.

	Berechnet:		Gefunden:					
			I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel:
Sn = 59	17,1	Proc.	17,30	—	17,03	17,27	17,11	17,21
2J = 254	73,6	»	73,89	—	73,45	—	—	73,67
2S = 32	9,3	»	—	9,15	—	—	9,25	9,20
345.	100,0							100,00.

Der rationelle Ausdruck für die Zusammensetzung dieser Zinnverbindung ist meiner Ansicht nach Sn S J, S J. Ich verkenne nicht das Ungewöhnliche dieser Formel; berücksichtigt man indefs das im Folgenden beschriebene Verhalten der fraglichen Substanz gegen chemische Agentien, so wird man zugeben müssen, dafs der obige Ausdruck, wenn nicht

der einzig zulässige, so doch derjenige ist, der vor andern unbedingt den Vorzug verdient.

Das Verhalten der Verbindung ist folgendes:

Dieselbe wird durch concentrirte Salzsäure schon in der Kälte vollständig zersetzt: es wird Schwefel abgeschieden, während Zinn und Iod in Lösung treten. In dieser Lösung bewirkt Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Zweifach-Schwefelzinn.

In ähnlicher Weise wirkt Königswasser auf die Verbindung ein, nur dafs ein Theil des ausgeschiedenen Schwefels schnell oxydirt wird.

Auch Salpetersäure bewirkt leicht völlige Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefel, Iod und Zinnoxyd und unter theilweiser Lösung des letzteren.

Kalilösung scheidet in der Kälte ein gelblichweifses Pulver, ein Gemenge von Zinnoxyd und Schwefel ab, während alles Iod in Lösung übergeht; bei fortgesetztem Kochen mit Kali löst sich Alles zu einer gelben Flüssigkeit, in der Salzsäure einen gelben Niederschlag von Zweifach-Schwefelzinn hervorbringt.

Ganz in derselben Weise wie kalte Kalilösung wirken kohlensaures Natron und Ammoniak in wässeriger Lösung, doch erfolgt die Zersetzung etwas langsamer als durch Kali.

Die Verbindung nimmt bei gewöhnlicher Temperatur trocknes Ammoniakgas in beträchtlicher Menge auf und verwandelt sich dabei in ein weifses, an der Luft feucht werdendes, in Schwefelkohlenstoff unlösliches Pulver. Die Menge des aufgenommenen Ammoniaks entspricht ziemlich genau 2 Aequiv. auf 1 Aequiv. Sn S J, S J.

Von Schwefelkohlenstoff, ebenso von Chloroform, wird die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur, reichlicher beim Erwärmen, ohne Zersetzung aufgelöst.

Alkohol dagegen wirkt zersetzend ein: es wird gelber pulverförmiger Schwefel abgeschieden, während Zinn und Iod, wohl als Zinniodid, sich mit brauner Farbe auflösen. Diese Lösung läfst an der Luft allmählich Iod verdampfen.

Selbst vom Wasser wird die Verbindung schon bei ge-

wöhnlicher Temperatur, schneller beim Kochen zersetzt; dabei wird ein Gemenge von Zinnoxyd und Schwefel abgeschieden, während Iodwasserstoffsäure in Lösung tritt. Abgesehen davon, dafs mit dem Iodwasserstoff Spuren von Zinnoxyd in Lösung übergehen, verläuft die Reaction ganz glatt und zwar nach folgendem Schema:

$$Sn\,S\,J, S\,J + 2\,HO = Sn\,O_2 + 2\,S + 2\,HJ.$$

Aus diesem Verhalten, namentlich dem gegen Salzsäure, Alkalien und Wasser, geht zunächst das hervor, dafs die fragliche Verbindung Zinn unter einer dem Zinnoxyd entsprechenden Form enthält. Diese aber kann bei den gegebenen Zahlenverhältnissen kaum eine andere seyn als: $Sn\,S\,J$. Man mufs sich diese Substanz, die übrigens für sich noch nicht dargestellt worden ist, aus $Sn\,S_2$ entstanden denken durch Vetretung eines Aequiv. S durch ein Aequiv. J, in derselben Weise etwa, wie man sich die Chlorschwefelsäure ($S\,Cl\,O_2$) durch Vertretung eines Aequiv. O durch ein Aequivalent Cl aus der Schwefelsäure hervorgegangen denkt.

Neben dem Werthe $Sn\,S\,J$ kann in der untersuchten Substanz offenbar nur $J\,S$, d. h. Einfach-Iodschwefel enthalten seyn. Die Annahme dieses Iodschwefels als Bestandtheil einer complicirteren Verbindung erscheint um so weniger gewagt, als dieser Stoff bereits für sich dargestellt ist. Er wird, wie nächstens ausführlicher gezeigt werden soll, bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Einfach-Chloriod erhalten.

Die Einwirkung des Iods auf Zweifach-Schwefelzinn verläuft demnach so, dafs die Hälfte des Schwefels durch eine äquivalente Menge Iod ersetzt wird, und dafs der verdrängte Schwefel sich mit dem zweiten Aequivalente Iod zu Iodschwefel vereinigt ($Sn\,S_2 + 2\,J = Sn\,S\,J, S\,J$).

Die hier besprochene Verbindung, die als *Iodschwefel-Iodschwefelzinn* bezeichnet werden könnte, steht in ihrer Constitution den Substanzen ziemlich nahe, die H. Rose [1])

1) Diese Annal. Bd. 42, S. 517.

bei der Einwirkung von Chlor auf die Sulfide negativer Metalle erhalten hat, z. B. $SnCl_2$, $2SCl_2$ oder $AsCl_3$ $3SCl$.

V. *Mittheilungen aus der Mineralien-Sammlung des Hrn. Dr. Krantz; von Dr. G. vom Rath.*

1. Ueber die Krystallform des Akmits.

Die Beobachtung einer bisher nicht erwähnten Fläche am Akmit veranlafste mich die bereits bekannten Flächen dieser merkwürdigen Art der Augit-Gattung einer neuen Bestimmung zu unterwerfen. Hierdurch gelangte ich zu der Ueberzeugung, dafs nicht alle Flächen des Akmits richtig bestimmt waren, wie denn auch die verschiedenen Autoren sie verschieden auffassen. Die Formgleichheit mit dem Augit bleibt indefs unangezweifelt.

W. Haidinger (Pogg. Ann. Bd. V, S. 158) führt allein für das verticale rhombische Prisma und die gewöhnlichen Augit-Endflächen $(a' : \frac{1}{2} b : c)$ Mitscherlich's Winkelmessungen an. Die beigegebene Fig. 2 Taf. III zeigt allerdings auch die beiden steilen für den Akmit charakteristischen Flächenpaare. Diese Zeichnung, welche sich als Fig. 7 auch in N. B. Möller's *»Nogre Bemärkninger om Akmit«* im *Magazin for Naturvidenskaberne* findet, und von Dana u. A. wieder aufgenommen worden, ist indefs nicht ganz richtig, indem der durch die steilen Flächenpaare *o* oder *z* auf *r* (Querfläche) gebildete ebene Winkel nicht spitz genug ist.

Miller in Phillip's Mineralogy giebt für die beiden in seiner Figur *o* und *z* genannten Flächenpaare ein krystallographisches Zeichen nicht an, hält sie also wohl nicht für sicher bestimmt. Doch giebt er die Neigung ihrer Combinationskante zur Verticalaxe $c = 14^0\ 10'$ an. Wenn in

der, Seite 305 gegebenen Projection die Kante $\frac{s}{z}$ derjenigen zwischen z und m parallel seyn soll, so ist sie gleichfalls nicht genau richtig. Quenstedt nennt als Endigungsflächen aufser ($a' : \frac{1}{2}b : c$) ein Flächenpaar ($\frac{1}{4}a' : \frac{1}{8}b : c$). Dieses führt namentlich auch Naumann an als $4P$. Ich habe es niemals gefunden. Dufrénoy's *Traité* 2me *Ed. T. IV, p.* 463 enthält in der Beschreibung der Akmit-Form einen Widerspruch. Er sagt: »*les cristaux sont terminés par un pointement aigu à quatres faces, resultant de la modification* e_3.« Unter diesen Flächen können nur die entsprechenden des Diopsids verstanden seyn, nämlich ($\frac{1}{3}a' : \frac{1}{4}b : c$), was durch Vergleichung der Figuren klar ist. Beides aber, die Akmit-Figur 370, Pl. 206 und das Flächenzeichen ist irrig. Weiterhin giebt indefs Dufrénoy die Neigung der seitlichen Endkante, seiner Modification e_3 gegen die Längsfläche zu 165° 5′, diejenige der vordern Endkante zur Querfläche zu 162° 30′ an, Winkel, welche die Lage unseres Flächenpaares o richtig bestimmen, doch der Figur widersprechen.

Nachdem ich die Bestimmung der Akmit-Flächen vollendet, erhielt ich durch die Güte des Prof. G. Rose eine von des sel. Weifs Hand herrührende Etiquette zum Akmit mitgetheilt. Dieselbe lautet:

»Die besonders ausgezeichnete neue Fläche am sogenannten Wernerin (der ältere vom Entdecker Prof. Ström dem Akmit gegebene Name, welcher durch den mehr bezeichnenden von Berzelius verdrängt wurde) scheint ($\frac{1}{11}a' : \frac{1}{12}b : c$) zu seyn. Diese wäre gegen s [1]) 133° 48′ und gegen M [2]) (was aber nach oben gebogen zu seyn pflegt) 167° 59′ geneigt.«

»Die zweite neue Fläche der entgegengesetzten Seite des Endes wäre sonach vermuthlich ($\frac{1}{9}a : \frac{1}{12}b : c$), da sie offenbar das Verhältnifs von b und c mit ersterer gemein

1) $s = (a' : \frac{1}{2}b : c)$.
2) $M = (a : b : \infty c)$.

hat, und sie aufserdem wahrscheinlich zwischen $s = (a' : \frac{1}{2} b : c)$ und $(a : b : \infty c)$ liegt.«

Die Bestimmung jener ersten Fläche trifft in der That scharfsinnig das Wahre. An ausgezeichneten Krystallen konnte ich mich überzeugen, dafs die zweite Fläche nicht zwischen $(a' : \frac{1}{2} b : c)$ und $(a : b : \infty c)$ fällt; so mufs auch ihr Zeichen ein anderes seyn als das oben gegebene.

Aufser den Akmiten der Krantz'schen und unserer Univ. Sammlung zu Poppelsdorf konnte ich sämmtliche freie Krystalle der Berliner Sammlung benutzen. Dank der Zuvorkommenheit des Prof. G. Rose, im Ganzen etwa 50 freie Krystalle und viele in Quarz eingeschlossene.

Flächenbestimmung. Zunächst finden wir am Akmit die dem gemeinen Augit nie fehlenden Flächen:

T (in den Fig.), verticales rhombisches Prisma $(a : b : \infty c)$,
b, Längsfläche $(b : \infty a : \infty c)$,
a, Querfläche $(a : \infty b : \infty c)$,
s, schiefes rhombisches Prisma, Augit-Paar, $(a' : \frac{1}{2} b : c)$.

Dazu tritt häufig

x, Schiefendfläche $(a' : c : \infty b)$.

Aufser s habe ich folgende drei zuspitzende Flächenpaare bestimmen können:

o, auf der Hinterseite $(\frac{1}{11} a' : \frac{1}{12} b : c)$,
z, auf der Vorderseite $(\frac{1}{5} a' : \frac{1}{12} b : c)$,
m, auf der Hinterseite $(\frac{1}{3} a' : \frac{1}{2} b : c)$.

Die Flächen o stumpfen demnach die Kante $\frac{s}{T}$ ab. Zwischen s und o sah ich beim Akmit nie Flächen auftreten. In dieser Zone liegen die beiden Diopsid-Flächenpaare.

$$(\tfrac{1}{3} a' : \tfrac{1}{4} b : c),$$
$$(\tfrac{1}{5} a' : \tfrac{1}{6} b : c),$$

so dafs zwei Glieder, nämlich

$$(\tfrac{1}{7} a' : \tfrac{1}{8} b : c),$$
$$(\tfrac{1}{9} a' : \tfrac{1}{10} b : c).$$

übersprungen werden, welche überhaupt bei den Mineralien der Augit-Gattung noch nicht sicher beobachtet zu seyn scheinen. — Das steil geneigte Flächenpaar o ist bis-

her weder beim Fafsait noch beim Diopsid vorgekommen. Als ich die Diopside der Krantz'schen Sammlung auf steilere Flächenpaare als das $(\frac{1}{3}a' : \frac{1}{6}b : c)$ untersuchte, fand ich zwar solche nicht, wohl aber an einem Krystalle von der Mussa-Alpe, die Schiefendfläche

$$(\tfrac{1}{11}a : c : \infty b)$$

auf der Vorderseite. Die Neigung der kleinen glänzenden Fläche gegen die Querfläche fand ich ungefähr $= 162\frac{1}{4}°$. Nimmt man beim Diopsid die Neigung der Fläche $x = (a : c : \infty b)$ gegen die Verticalaxe $= 73° \, 54'$, die vordere Gegenfläche P gleichgeneigt, so folgt für die Neigung der Fläche $(\frac{1}{11}a : c : \infty b)$ gegen die Axe $17° \, 29'$.

Die Flächen z bilden mit o Kanten, welche in der Axenebene $(b\,c)$ liegen. Aus der Diagonal-Zone einer vordern Schiefendfläche $(\frac{1}{3}a : c : \infty b)$ sind bei den übrigen Gliedern der Augit-Gattung keine Flächen bekannt. Beim Diopsid entwickeln sich auf der vordern Seite drei Flächenpaare mit der schieflaufenden Kante $(\frac{1}{3}a : c)$, nämlich:

$$(\tfrac{1}{3}a : \tfrac{1}{2}b : c)$$
$$(\tfrac{1}{3}a : \tfrac{1}{4}b : c)$$
$$(\tfrac{1}{3}a : \tfrac{1}{5}b : c).$$

Die Flächen m, welche gewöhnlich als Abstumpfungen der Kanten $\frac{s}{a}$ erscheinen, gehören in die Diagonal-Zone einer gleichgeneigten hintern Gegenfläche zu derjenigen, auf welche z führt, d. h. die Kante $\frac{z}{z}$ ist zur Axe c gleichgeneigt wie die Kante $\frac{m}{m}$. Aus der Diagonalzone derselben Schiefendfläche wie m finden sich beim Diopsid die Flächen $(\frac{1}{3}a' : \frac{1}{6}b : c)$.

Aufser bei dem Akmit ist bei den augitischen Mineralien weder die Fläche $(\frac{1}{3}a' : \frac{1}{2}b : c)$ bisher beobachtet, noch eine ähnlich liegende Fläche auf der Hinterseite, d. h. eine solche, welche die Kanten zwischen der Querfläche und einem augitischen Flächenpaar abstumpfen würde. Wohl findet sich auf der vordern Seite beim Fafsait und Diopsid das Flächenpaar $(\frac{1}{3}a : \frac{1}{2}b : c)$, welches eine ähnliche Lage

hat, wie jenes m, indem es die Kante zwischen der Querfläche und dem Flächenpaar $(a : \frac{1}{2} b : c)$, — welches ja zuweilen auf der Vorderseite erscheint — abstumpfen würde.

Zonen. Aufser der horizontalen Zone und der Diagonalzone von x verdienen folgende Erwähnung, zu deren Uebersicht Fig. 1 Taf. III diene, bei welcher die Hinterseite der Axe a (a') nach vorne gewandt ist.

Endkantenzonen: 1) s, m', T' auf der hintern Seite. Die Zonenpunkte (1, 1) erhalten die Coordinaten $(\frac{1}{3} a' : \frac{1}{3} b)$.

2) s, o, T, auf der vordern Seite. Zonenpunkte (2, 2) $= (a : b)$.

3) z, m, T, auf der hintern Seite. Zonenpunkte (3, 3) $= (\frac{1}{7} a' : \frac{1}{7} b)$.

Zonen deren Axen in der Axenebene (bc) liegen:

4) s, m, a. Zonenpunkte $(4, 4) = (o a : \frac{1}{2} b)$.

5) z, o, a. Zonenpunkte $(5, 5) = (o a : \frac{1}{12} b)$.

Der Anblick der Figur lehrt, dafs nicht in eine Zone gehören $s : z : T'$, wie Weifs vermuthete. Auch bilden keine Zone die Flächen $o' : m' : z$.

Winkel. Die genaue Bestimmung der Axenelemente des Akmits ist eine mifsliche ja unlösbare Aufgabe.

Legt man zu Grunde die beiden Neigungen

$$T : T \text{ (vorne)} = 87^\circ\ 15'$$
$$s : s = 120^\circ\ 0'$$

und ein rechtwinkliges Axensystem, so ergiebt sich das Axen-Verhältnifs

$$a : b : c = 1{,}049 : 1 : 0{,}302.$$

	Berechnet.
Kante $\frac{s}{s}$: Axe c	$= 73^\circ\ 56'$
„ $\frac{m}{m}$: „	$= 34\ \ 47$
„ $\frac{o}{o}$: „	$= 17\ \ 31$
„ $\frac{z}{z}$: „	$= 34\ \ 47$
„ $\frac{o}{z}$: „	$= 15\ \ 25\frac{1}{2}$

Kante			Berechnet.		Beobachtet.	
$\frac{o}{z}$: $\frac{o}{z}$		=	30°	51′		
x : *a*		=	106	4		
s : *a*		=	103	51	104°	
s : *T*		=	121	54		
x : *T*		=	101	1		
T : *a*		=	133	37½		
s : *b*		=	120	0		
m : *m*		=	141	59	141	30′
m : *x*		=	137	9		
m : *T*		=	116	21½		
m : *s*		=	142	55		
m : *a*		=	140	56	141	7
m : *b*		=	109	½		
o : *o*		=	85	4½	85	
o : Axen-Eb. (*bs*)		=	49	55		
o : *T*		=	167	40		
o : *s*		=	134	14½		
o : *a*		=	130	8½	130	
o : *b*		=	137	28		
o : *m*		=	148	17	147	45
z : *z*		=	51	37½	51	30
z : Axen-Eb. (*bc*)		=	69	3		
z : *T*		=	153	55		
z : *s*		=	99	33½		
z : *a*		=	110	57½	111	15
z : *b*		=	154	11		
o : *z*		=	118	58	118	30
s : $\underline{s}$	(Zwillingsk.)	=	152	18		
z : $\underline{o}$	(Zwillingsk.)	=	160	52		

Die Beschaffenheit der Flächen stellt genauen Winkel-
nessungen am Akmit die gröfsten Schwierigkeiten entge-
;en. An den beiden Krystallen, welche das Flächenpaar *s*
ım glänzendsten und eben ausgebildet zeigten, mafs ich
lie Combinationskante

119° 45 (bei dem einen)
120 20 (bei dem andern).

Andere Krystalle gaben noch etwas gröfsere Abweichungen. Der der Rechnung zu Grunde gelegte Winkel der Prismenkante ist das Mittel aus mehreren Messungen an den besten Krystallen, welche zwischen 86° 50′ und 87° 30′ schwankten. Die einander sich entsprechenden Prismenkanten ein- und desselben Krystalls geben häufig nicht gleiche Werthe. So fand ich an ein- und demselben Krystall die vordere Prismenkante = 87° 20′, die hintere = 87° 3′. Auch die seitlichen Kanten waren verschieden. — Alle diese Messungen führte ich an einem grofser Genauigkeit fähigen Goniometer aus, welches durch einen Schlitten-Apparat die genaue Centrirung der zu messenden Kante ermöglichte. — Dennoch sind die Flächen *T* und *s* die ebensten und vollkommensten des Krystalls.

Die Querfläche ist gestreift gewölbt und giebt nie ein genaues Bild.

Die Fläche *P* ist von sehr unregelmäfsiger Bildung, wie man aus ihren Combinationskanten mit *s* ersieht. Gewöhnlich gehen dieselben einander nicht parallel, sind gebogen, indem sie in geschwungenen Linien nach oben theils convergiren, theils divergiren. Zuweilen divergiren an demselben Krystall jene Combinationskanten auch nach oben und unten zugleich.

Die steilen Flächenpaare *z* und *o* sind in ihrem untern Theile gebogen, indem sie gegen die Prismenflächen hin steiler werden. Dadurch geschieht es, dafs der ebene Winkel auf *T*, welcher der Ecke *zTT′* anliegt, in der Natur etwas stumpfer erscheint, als in der Figur. Diese Biegung der steilen Flächen erinnert an ähnliche Erscheinungen der spitzen Rhomboëder bei Kalkspath und Quarz.

Die Gründe für die Abweichungen der Kantenwinkel liegen unzweifelhaft in der Umhüllung der Krystalle durch Quarz. Als die Akmite noch nicht völlig starr, legte sich der Quarz um sie, wodurch sie gedrückt und zuweilen auffallend gebogen wurden.

Die Ausbildungsweise der Krystalle ist säulenförmig. Die Querfläche stets breiter als die Längsfläche. Jene ist zuweilen zur Tafelfläche ausgedehnt. Die Längsfläche fehlt nicht selten. Das Krystallende ist entweder spitz oder stumpf. Die spitze Endigung ist die gewöhnliche, bedingt durch das Herrschen der Flächen z und o. Die Flächen s sind dann klein, x fehlt oft ganz.

Die seltenere stumpfe Endigung der Krystalle entsteht durch das Schwinden oder Fehlen der Flächen o (und z). Dann bildet s allein oder fast allein die Zuspitzung.

Die Flächen m treten sowohl zum spitzen als zum stumpfen Ende hinzu.

Die spitz und die stumpf endenden Krystalle sind ziemlich geschieden; kaum durch Uebergangsformen verbunden. Da nun die Krystalle immer an einem Ende abgebrochen sind, so könnte man wohl der Meinung seyn, die verschiedene Ausbildung gehöre den zweierlei Enden der Krystalle an, welche dann eine gewisse Enantiomorphie besäfsen. Dem ist aber nicht so. Alle mir vorliegenden Krystalle zeigen ohne Ausnahme dasselbe Ende ausgebildet, und nur dieses. Es leuchtet diefs aus Folgendem hervor. Alle jene Akmite ausnahmslos sind Zwillinge nach dem gewöhnlichen Gesetze beim Augit: Zwillings-Ebene die Querfläche. Die Enden des Zwillings sind nun verschieden, unten durch ein Dach $x\underline{x}$ oder ein rhombisches Octaëder $s\underline{s}$ gebildet, oben einspringende Kanten zeigend. Die Akmite zeigen nur jenes erste, also untere Ende frei. Consequenter Weise mufste man die Spitze daher abwärts stellen und zeichnen. Statt dessen habe ich in den Fig. 2 und 3 Taf. III die Spitzen zwar aufwärts gekehrt doch die hintere Seite zur vordern gemacht.

Die stumpf endenden Krystalle theilt die Zwillings-Ebene in zwei symmetrische gleiche Hälften. Mit grofser Regelmäfsigkeit sieht man die Gränze auf der Längsfläche hinablaufen, oder in der seitlichen Prismenkante. Fände eine solche gleichmäfsige Ausbildung beider Individuen an den spitz endenden Krystallen statt, so würde man niemals die

Flächen *z* zu sehen bekommen. Diese sind indeſs fast immer sichtbar, wenn auch oft nur schmal ausgebildet: weil bei den spitzen Zwillingskrystallen fast stets das eine Individuum vor dem andern das Uebergewicht hat. So zieht sich die Gränze auf der Prismenfläche selbst hinab. Den gewöhnlichen spitzen Zwilling stellt Fig. 4 Taf. III dar, in gerader Projection auf die Axenebene (*a c*) gezeichnet.

Jede der Zwillingshälften besteht gewöhnlich nicht durchaus aus Einem Individuum, sondern schlieſst eine äuſserst dünne Lamelle ein, welche liegt wie die Nachbarhälfte. So sieht man besonders in der Mitte der Zwillingsgruppe feine Linien parallel zur Querfläche an der Krystall-Umgränzung erscheinen, und wird dadurch lebhaft an die ähnliche Erscheinung beim Aragonit erinnert. Aus der einseitigen Endausbildung des Akmits muſs man den weiteren Schluſs ziehen, daſs die Krystalle auf- und nicht eingewachsen sind. In den Lehrbüchern heiſst es zwar, die Krystalle seyen in Quarz eingewachsen. Dieser Quarz ist indeſs unzweifelhaft eine spätere, die Krystalle umhüllende Bildung; sie selbst sitzen auf den Saalbändern eines Ganges aufgewachsen. Dieser Schluſs, welcher allerdings eine Hypothese involvirt, nichts desto weniger aber genügend ist, gilt für die Oertlichkeit von Rundemyr im Kirchspiel Eger (südliches Norwegen). Von diesem Fundorte sind Stücke in allen Sammlungen.

Nun kommt nach Möller (Nachricht über den Fundort des Akmits (Pogg. Ann. Bd. V, S. 177) der Akmit noch an einem anderen Orte des südlichen Norwegens bei Kleſs in der Nähe von Porsgrund vor: »mit vielen Zirconen im Zirkonsyenit, als vorwaltender Bestandtheil desselben, indem er die Stelle der Hornblende vertritt.«

Ueber Form und Ausbildung dieses Akmits kann ich nur nach einem einzigen Stücke Nachricht geben, welches unsere Universitäts-Sammlung besitzt. Zahlreiche dünne Nadeln von pistaziengrüner Farbe durchschieſsen in paralleler Lage einen weiſsen Feldspath. Von Endigungsflächen der Nadeln ist nichts wahrzunehmen. In der horizontalen

Zone überzeugte ich mich von der Anwesenheit des augitischen Prismas und der Querfläche.

Die Angabe Möller's, die Hornblende würde vertreten durch eine Augit-Art, verdient gewifs Interesse und Bestätigung. Sind in der That die Akmit-Zwillinge von Rundemyr aufgewachsen, so liegt es nahe, dieselben mit dem Skolezit zu vergleichen, welcher aufgewachsen weifs in Zwillingen sich zeigt, und dann stets mit demselben Ende frei.

Interessant ist auch die Vergleichung mit dem Fafsait vom Monzoni-Berge. Wie uns v. Richthofen belehrt, ist diese Augit-Art auf die Berührungsstellen von körnigem Hypersthenit beschränkt. Die Stücke in den Sammlungen zeigen die Fafsait-Krystalle auf einer derben Masse gleicher Art aufgewachsen. Der kohlensaure Kalk ist weggeäzt: Die meisten sind Zwillinge, am Ende begränzt durch die Flächen $(a : \frac{1}{4}b : c)$. Meist bilden diese Flächen am freien Ende ein Octaëder. Dann also entspricht das freie Ende der Fafsaite dem aufgewachsenen der Akmite. Zuweilen sieht man aber auch am Ende einspringende Kanten, ja beide Enden unmittelbar neben einander hervorragen. Krystalle durch Zwillingsbildung enantiomorph, verhalten sich also genau so wie wahrhaft enantiomorphe (Turmalin, Kieselzinkerz). In Betreff ihrer Anhaftung sind die Enden bald indifferent, bald sind sie es nicht.

2. Augit-Krystalle von Warwick (Orange County) im St. New-York.

Die Augit-Krystalle von Warwick, welche durch ihre eigenthümliche Ausbildung Interesse erregen, sind in unregelmäfsigen Gruppen zusammengehäuft und verwachsen. Mit Ausnahme der Stellen, an denen sie an einander haften, sind sie ringsum ausgebildet. Diefs, sowie die abgerundeten Kanten, und das ganze Ansehen der Krystalle lassen keinen Zweifel, dafs sie ursprünglich in körnigem Kalkstein eingewachsen gewesen, von dem indefs wohl durch Behandlung mit Säure die vorliegenden Stücke gänzlich befreit sind. Hellbrauner, in dünnen Blättchen farbloser Glimmer ist dem Augit auf- und eingewachsen.

In den Krystallgruppen sind einfache und Zwillings-Krystalle vielfach durcheinander gehäuft. Beide unterscheiden sich recht auffallend in ihrer Flächenausbildung.

Die Einzelkrystalle sind tafelförmig, eine Gestalt in welcher der Augit gewifs höchst selten beobachtet ist. Wie die Fig. 5 Taf. III darstellt, ist die vordere Schiefendfläche

$$P = (a : c : \infty b)$$

zur Tafelfläche ausgedehnt. Die hintere Gegenfläche

$$x = (a' : c : \infty b)$$

fehlt zwar nicht, ist aber sehr klein. Als schmale oft nur linienähnliche Flächen erscheint das gewöhnliche augitische Flächenpaar

$$S = (a' : \tfrac{1}{2} b : c).$$

Die Augit-Tafel erhält einen sechsseitigen Umrifs durch die Combination des rhombischen Prismas mit der Längsfläche

$$T = (a : b : \infty c), \;\; b = (b : \infty a : \infty c).$$

Die Querfläche a $(a : \infty b : \infty c)$ fehlt nicht, ist aber stets schmaler als die Längsfläche. Als Abstumpfungen der Kanten zwischen der Tafelfläche und dem verticalen rhombischen Prisma erscheint vorn das Flächenpaar

$$m = (\tfrac{1}{3} a : \tfrac{1}{2} b : c)$$

hinten das Flächenpaar

$$u' = (\tfrac{1}{3} a' : \tfrac{1}{4} b : c).$$

Die gröfste mir vorliegende Krystalltafel mifst nicht ganz 2 Zoll bei einer Dicke von etwa 4 Linien. Alle sind sehr gleichmäfsig ausgebildet in der Weise wie es die Zeichnung darstellt.

Die schönen symmetrischen Zwillinge zeigt Fig. 6 Taf. III und haben eine prismatische Gestalt, wenn auch die Flächen der horizontalen Zone nicht ganz so ausgedehnt sind wie in der Zeichnung, welche das untere Krystallende wegen des gröfseren Flächenreichthums aufwärts gewandt zeigt. Das eine Ende hat die Gestalt eines rhombischen Octaëders, gebildet durch Combination der vordern Flächenpaare $m\,\overline{m}$ der beiden Individuen. An dem andern flächenreicheren Ende erscheint die hintere Endfläche x und die beiden Flä-

chenpaare *s* und *u*. Die horizontale Zone zeigt das rhombische Prisma *T*, Längs- und Querfläche. Die Tafelfläche der Einzelkrystalle erscheint an den Zwillingen gar nicht. Die Zwillingsgränze läuft deutlich sichtbar über die Mitte der Längsfläche. Der gröfste Krystall dieser Art erreicht ungefähr 2 Zoll.

Die ungefähre Neigung der Flächen gegen einander konnte nur mit Hülfe des Anlege-Goniometers ermittelt werden. Die Krystalle sind mit einer bräunlichgelben Verwitterungsrinde überzogen, die Oberfläche mit dem Messer ritzbar. Die ursprüngliche Farbe, welche wohl im Innern an der Oberfläche aber nur an einzelnen Stellen erhalten, ist lichtgrün, durchsichtig. Deutlich treten Zusammenwachsungsflächen parallel der vordern Schiefendfläche *P* hervor. Man könnte sie wohl für eine Spaltbarkeit halten. Doch erkennt man mit der Lupe deutlich, dafs sie von unregelmäfsigen Unterbrechungen während des Wachsens herrühren. Die verschieden dicken Schichten, von durchsichtiger Augit-Masse, werden durch sehr feine Lagen einer gelben, erdigen Substanz getrennt. Wie die tafelförmigen Einzelkrystalle, so haben sich auch die Zwillinge gebildet, obgleich die Fläche *P*, der parallel die Verwachsungsflächen lagern, hier nicht vorhanden.

Vor den andern glanzlosen Flächen zeichnen sich die Flächen der horizontalen Zone aus durch ihren seidenähnlichen Schimmer. Man gewinnt leicht die Ueberzeugung, dafs dieser Schimmer nicht bei derjenigen Stellung des Krystalls entsteht, bei der die schimmernde Fläche selbst glänzen würde. Unzählige farblose, frische Hornblende-Krystalle sitzen auf den zersetzten Augit-Flächen und bringen, indem sie auf denselben in gleicher Stellung verwachsen sind, jenen Schimmer hervor.

Die Art und Weise wie die Hornblende auf dem Augite sitzt, erinnert lebhaft an die Verwachsung des Albits mit dem Feldspath, welche von Hirschberg in Schlesien und anderen Orten bekannt ist. Hier wie dort haften die neugebildeten Krystalle auf zersetzten Flächen. Die Umände-

In den Krystallgruppen sind einfache und Zwillings-Krystalle vielfach durcheinander gehäuft. Beide unterscheiden sich recht auffallend in ihrer Flächenausbildung.

Die Einzelkrystalle sind tafelförmig, eine Gestalt in welcher der Augit gewifs höchst selten beobachtet ist. Wie die Fig. 5 Taf. III darstellt, ist die vordere Schiefendfläche

$$P = (a : c : \infty b)$$

zur Tafelfläche ausgedehnt. Die hintere Gegenfläche

$$x = (a' : c : \infty b)$$

fehlt zwar nicht, ist aber sehr klein. Als schmale oft nur linienähnliche Flächen erscheint das gewöhnliche augitische Flächenpaar

$$S = (a' : \tfrac{1}{2} b : c).$$

Die Augit-Tafel erhält einen sechsseitigen Umrifs durch die Combination des rhombischen Prismas mit der Längsfläche

$$T = (a : b : \infty c), \;\; b = (b : \infty a : \infty c).$$

Die Querfläche a $(a : \infty b : \infty c)$ fehlt nicht, ist aber stets schmaler als die Längsfläche. Als Abstumpfungen der Kanten zwischen der Tafelfläche und dem verticalen rhombischen Prisma erscheint vorn das Flächenpaar

$$m = (\tfrac{1}{3} a : \tfrac{1}{2} b : c)$$

hinten das Flächenpaar

$$u' = (\tfrac{1}{3} a' : \tfrac{1}{4} b : c).$$

Die gröfste mir vorliegende Krystalltafel mifst nicht ganz 2 Zoll bei einer Dicke von etwa 4 Linien. Alle sind sehr gleichmäfsig ausgebildet in der Weise wie es die Zeichnung darstellt.

Die schönen symmetrischen Zwillinge zeigt Fig. 6 Taf. III und haben eine prismatische Gestalt, wenn auch die Flächen der horizontalen Zone nicht ganz so ausgedehnt sind wie in der Zeichnung, welche das untere Krystallende wegen des gröfseren Flächenreichthums aufwärts gewandt zeigt. Das eine Ende hat die Gestalt eines rhombischen Octaëders, gebildet durch Combination der vordern Flächenpaare $m \overline{m}$ der beiden Individuen. An dem andern flächenreicheren Ende erscheint die hintere Endfläche x und die beiden Flä-

chenpaare *s* und *u*. Die horizontale Zone zeigt das rhombische Prisma *T*, Längs- und Querfläche. Die Tafelfläche der Einzelkrystalle erscheint an den Zwillingen gar nicht. Die Zwillingsgränze läuft deutlich sichtbar über die Mitte der Längsfläche. Der gröfste Krystall dieser Art erreicht ungefähr 2 Zoll.

Die ungefähre Neigung der Flächen gegen einander konnte nur mit Hülfe des Anlege-Goniometers ermittelt werden. Die Krystalle sind mit einer bräunlichgelben Verwitterungsrinde überzogen, die Oberfläche mit dem Messer ritzbar. Die ursprüngliche Farbe, welche wohl im Innern an der Oberfläche aber nur an einzelnen Stellen erhalten, ist lichtgrün, durchsichtig. Deutlich treten Zusammenwachsungsflächen parallel der vordern Schiefendfläche *P* hervor. Man könnte sie wohl für eine Spaltbarkeit halten. Doch erkennt man mit der Lupe deutlich, dafs sie von unregelmäfsigen Unterbrechungen während des Wachsens herrühren. Die verschieden dicken Schichten, von durchsichtiger Augit-Masse, werden durch sehr feine Lagen einer gelben, erdigen Substanz getrennt. Wie die tafelförmigen Einzelkrystalle, so haben sich auch die Zwillinge gebildet, obgleich die Fläche *P*, der parallel die Verwachsungsflächen lagern, hier nicht vorhanden.

Vor den andern glanzlosen Flächen zeichnen sich die Flächen der horizontalen Zone aus durch ihren seidenähnlichen Schimmer. Man gewinnt leicht die Ueberzeugung, dafs dieser Schimmer nicht bei derjenigen Stellung des Krystalls entsteht, bei der die schimmernde Fläche selbst glänzen würde. Unzählige farblose, frische Hornblende-Krystalle sitzen auf den zersetzten Augit-Flächen und bringen, indem sie auf denselben in gleicher Stellung verwachsen sind, jenen Schimmer hervor.

Die Art und Weise wie die Hornblende auf dem Augite sitzt, erinnert lebhaft an die Verwachsung des Albits mit dem Feldspath, welche von Hirschberg in Schlesien und anderen Orten bekannt ist. Hier wie dort haften die neugebildeten Krystalle auf zersetzten Flächen. Die Umände-

rung des Augits in Hornblende, welche Gustav Rose zuerst im Ural beobachtete und im zweiten Theile seines Reisewerks ausführlich begründete, kann man sich auf eine zweifache Weise vorstellen.

Die Hornblende kann bei ihrer gleichen Zusammensetzung mit dem Augit unmittelbar aus diesem durch Paramorphose entstehen, oder es wird die Augit-Substanz zunächst zerstört, dann erst die Hornblende neu gebildet.

Der Anblick der Krystalle von Warwick spricht wohl für die letztere Bildung, denn die Hornblende sitzt auf verwitterten Flächen. In andern Fällen, z. B. bei den eingewachsenen Uranit-Krystallen, könnte die Hornblende unmittelbar durch Umsetzung der kleinsten Augit-Theilchen entstanden seyn.

3. Gediegen Silber pseudomorph nach Sprödglaserz.

Dafs das gediegene Silber aus der Schwefelverbindung und aus den Schwefelsalzen dieses Metalls durch Reduction entstanden sey, wird durch G. Bischof in seinem grofsen Werke (Bd. II, S. 2063 bis 2072) sehr wahrscheinlich gemacht, und für einzelne Fälle bewiesen. Ein von Przibram (wahrscheinlich von der Gruppe Anna) herrührendes Stück *Bleiglanz* mit aufsitzendem *gediegen Silber* liefert einen weitern Beweis für die sekundäre Bildung des Silbers.

In einer Druse des blättrigen Bleiglanzes sitzen körnige Partien von Silber, welche aus lauter in einander verstrickten Fäden bestehen. Eine dieser Partien, welche besonders geschützt in einer Höhlung ruht, zeigt Krystallform, besteht indefs im Innern wie an dem abgebrochenen Ende kenntlich, aus denselben Silber-Fäden wie auch die formlosen Partien. Der Krystall ist säulenförmig, 2 Linien lang, $1\frac{1}{2}$ Linien dick und zeigt in der horizontalen Zone acht Flächen, welche in der beistehenden Fig. 7 Taf. III im Querschnitt erscheinen. Die Flächen m und b sind gleich ausgedehnt zu einer sechsseitigen Säule. Sehr schmal wird die vordere Kante $\frac{m}{m}$ durch a abgestumpft. Die Endausbildung des Krystalls

bietet nichts Entscheidendes, nur das eine Ende ist begränzt durch eine unregelmäfsige, gewölbte Gradendfläche. Auch die verticalen Flächen sind einer genauern Messung nicht fähig, da sie nicht glänzend sind. Indem ich aber den Krystall mit dem Querschnitt eines Sprödglaserz-Krystalles verglich, stimmte in der verglichenen Zone Alles vollkommen überein. *m* ist das rhombische Prisma, dessen vordere stumpfe Kante von 115° 39' schmal durch die Querfläche abgestumpft wird. *b* ist die mehr ausgedehnte Längsfläche, wie sie stets beim Sprödglaserz erscheint.

Die Ansicht, dafs diefs Silber aus Sprödglaserz entstanden, wird dadurch besonders gestützt, dafs diefs silberreiche Erz auf Bleiglanz so häufig zu Przibram sich findet. Wollte man den wahrscheinlichen Fehler der oben angeführten Winkel-Vergleichung etwas grofs annehmen, so liefsen sich die verticalen Flächen allerdings auch auf die entsprechenden des Rothgültigerzes zurückführen. In diesem Falle wäre unser Krystall ein Zwilling nach einem der drei beim Rothgültigerz sich findenden Gesetze, Zwillingsebene die Gradendfläche, Zusammenwachsungsebene eine Fläche des hemiëdrischen 2 sechsseitigen Prismas (*b*), s. Fig. 8 Taf. III. *a* ist das erste sechsseitige Prisma, *b* das zweite hemiëdrische. Ist die erstere Ansicht, was wohl kaum zu bezweifeln, die richtige, so erklärt sich die Umwandlung einfach dadurch, dafs Antimon und Schwefel fortgeführt wurde, und das Silber allein den Raum erfüllt.

Sprödglaserz $\dot{A}g^6\, \dddot{Sb}$ = Silber 70,3 Antimon 14,0 Schwefel 15,7.

R. **Blum** in seinem wichtigen Buche über die Pseudomorphosen erwähnt der Umwandlung von Silberglanz (Ag S) nach Rothgültigerz $\dot{A}g^3 \left\{ \begin{matrix} \dddot{Sb} \\ \dddot{As} \end{matrix} \right.$. Der Silberglanz ist bei unserer Pseudomorphose vielleicht eine Mittelstufe der Umbildung gewesen.

Breithaupt macht in seiner Paragenesis aufmerksam auf Pseudomorphosen von gediegen Silber nach Rothgültigerz. Aus G. **Bischof's** Versuchen geht hervor, dafs Sil-

berglanz bei Siedhitze des Wassers durch Wasserdämpfe reducirt werden kann. So bieten sich bei der Erklärung der vorliegenden Pseudomorphose keinerlei Schwierigkeiten dar.

VI. *Ein neues krystallisirtes Harz auf Römischem Pech; von Dr. G. vom Rath.*

Hr. Dr. Nauck, Director der Provincial-Gewerbeschule zu Crefeld, theilt mir unter dem 31. März 1860 Folgendes mit:

»Im Herbste 1858 wurde auf dem Gute Lauersfort zwischen hier und Moeurs ein interessanter Fund gemacht, nämlich sechs grofse Medaillons aus getriebenem Silberblech, mit Pech ausgegossen. Es sind Phalerae, eine Art Ordensschmuck, wie er verdienten Römischen Feldherren als Auszeichnung verliehen zu werden pflegte. Ehe der Besitzer von Lauersfort, Hr. Herm. von Rath diese interessanten und künstlerisch werthvollen Alterthümer Sr. Kgl. Hoheit dem Prinz-Regenten übergab, wurden dieselben in Mainz abgeformt. Bei dieser Gelegenheit wurde aus einem beschädigten Medaillon das Pech herausgenommen; ich erhielt dasselbe zur Untersuchung und fand es unserm gewöhnlichen schwarzen Pech in jeder Hinsicht gleich. In der Mitte des Pechklumpens fand sich aber ein nach aufsen geöffneter Hohlraum, besetzt mit glänzenden, weingelben Krystallen.«

Hr. H. v. Rath, um eine genaue Mittheilung in Betreff des Fundes ersucht, schreibt unter dem 28. Juni:

»Bei einer grofsen Melioration, der Trockenlegung eines jener hierorts häufig vorkommenden, nahe (etwa 1 Meile fern) dem Rheine gelegenen Sümpfe, welche unzweifelhaft ehemals Stromarme waren, wurden die Phalerae gefunden.

Sie lagen in einem bereits ganz verzehrten kupfernen Kästchen, dessen Inneres völlig mit dem Erdreich des Fundortes, Torf, ausgefüllt war. An der Fundstelle war seit undenklichen Zeiten eine Furth durch den Sumpf; das Kästchen ist dort freiwillig oder unfreiwillig bei der Flucht aus einem Fort, wahrscheinlich Calonae, dessen Trümmer 500 Schritte vom Fundorte entfernt liegen, versenkt worden. Das Fort ist durch Feuer zerstört und Kämpfe müssen hier stattgefunden haben; schon drei verschiedene altgermanische Steinwaffen aus Steinarten, die hier im Gerölle nicht vorkommen, habe ich daselbst in den letzten drei Jahren gefunden. Das Kästchen lag nur $1\frac{1}{2}$ Fufs unter der jetzigen Oberfläche. Vor 10 Jahren aber habe ich die sehr ungleiche Stelle planiren und möglicher Weise über der Fundstelle einige Fufs abheben lassen. Der Sumpf, heute vollständig entwässert, war früher sehr nafs, so dafs ich schliefsen mufs, dafs das Kästchen sich beständig im Wasser befunden habe, und zwar in Torf eingehüllt, diesem grofsen Conservator, der mir an andern Stellen Eichenstämme geliefert hat, die ich zu Meubeln verarbeiten konnte, obgleich sie vor mehreren Tausend Jahren versunken seyn mufsten.«

Die mir übersandten Krystalle, etwa 6, davon nur die Hälfte mit deutlicher Endkrystallisation, — der ganze Vorrath — safsen noch auf dem Pech, dem sie gleichsam aufgewachsen waren, so dafs sie nur an dem einen Ende ausgebildet sich zeigten.

Das *Krystallsystem ist ein- und ein-gliedrig*, (triklinisch). Siehe Fig. 9 und 10 Taf. III.

Im obern rechten Quadranten vorne betragen die Neigungen der Axen (c ist Verticalaxe):

a zu b = 89° $40\frac{1}{3}'$
a zu c = 109 16
b zu c = 89 50.

Axenverhältnifs:

$$a : b : c = 1{,}1372 : 1 : 0{,}9775$$

Die Krystalle zeigten folgende Flächen:

Rhombisches Prisma	$t = (a : b : \infty c)$
	$l = (a : b' : \infty c)$
Querfläche	$a = (a : \infty b : \infty c)$
Doppeltschief-Endfläche, Basis,	$p = (c : \infty a : \infty b)$
Fläche aus der Diagonalzone von p,	$n = (b : c : \infty a)$
Fläche aus d. Endkantenzone von p,	$o = (a' : b' : c)$.

Bei der Berechnung wurde ausgegangen von den (an den drei bestausgebildeten Krystallen) gemessenen fünf Kantenwinkeln:

1) $p : l = 103^\circ\ 11'$ (Mittel aus 6 Messungen)
2) $p : a = 109\ \ 16$ (9)
3) $l : a = 133\ \ 18$ (8)
4) $t : a = 132\ \ 41$ (11)
5) $p : n = 137\ \ 10$ (6).

Berechnet man zunächst aus den Kantenwinkeln 1) 2) 3) den ebenen Winkel auf a, welcher an der Bildung des sphärischen Dreiecks ($l\,a\,p$) Theil nimmt, so ergiebt sich

$$= 90^\circ\ 10'$$

p ist also auf a fast gerade aufgesetzt. Die Wahrscheinlichkeit läfst sich kaum bestreiten, dafs jener ebene Winkel in der That ein Rechter sey; wenn gleich auch bei andern eingliedrigen Systemen (z. B. Cyanit, Kupfervitriol) ebene Winkel vorkommen, welche sich dem Rechten nähern.

Kantenwinkel aus den Axen-Elementen

	Berechnet:	Gemessen:
$l : t$ (über a)	85° 59′	86° 2′ (4)
$p : t$	103 3	102 50 (2)
$n : a$	103 47	103 57 (5)
$n : l'$	109 11	109 30 (1)
$o : a$	111 33½	111 50 (1)
$o : p$	120 21	119 30 (1).

Die Fig. 11 Taf. III stellt das durch die Axen a und b gebildete Rhomboïd dar: es ist die Basis p begränzt durch die Flächen des rhomboïdischen Prisma's. Setzt man die halbe kurze Diagonale (Axe b) $= 1$, so messen die zweier-

lei Seiten des Rhomboïds 1,5215 und 1,5072. Hieraus, so wie aus den der Figur beigefügten Winkeln ersieht man, dafs die Abweichung des Rhomboïds von einem Rhombus nicht bedeutend ist. In den Axen-Elementen ist also der eingliedrige Charakter des Systems nicht sehr entschieden ausgesprochen, wohl aber in der unsymmetrischen Ausbildung der rechten und linken Seite der Krystalle. Dieselben sind ausgedehnt in der Richtung der Axe *c*, etwas breit durch die Querfläche *a*. In der Endigung herrscht *p* (an einem der Krystalle ausschliefslich), *o* ist nur schmal.

Die Endflächen *p*, *n*, *o* sind recht glänzend, auch *a* giebt sehr gute Bilder, die Flächen des rhomboïdischen Prismas sind wohl glänzend doch etwas gerundet, geben daher nicht ganz scharfe Bilder. Die Gröfse der Krystalle ist nur gering; der gröfste unter den drei gemessenen mifst in der Richtung der Axe *c* kaum eine Linie.

Eine vollkommene Spaltungsrichtung geht der Fläche *p* parallel; sie erzeugt Querrisse in den Krystallen, welche nach dieser Ebene leicht zerbrechen. Durchsichtig, von blafs weingelber Farbe. Die Substanz ist sehr stark doppelbrechend, wie aus der Untersuchung dünner Spaltungsblättchen unter dem Mikroskop, an welchem ein Nicol'scher Polarisations-Apparat befestigt, zu schliefsen. Ein vollständiger Krystall mit seiner Tafelfläche *a* unter das Polarisations-Mikroskop gelegt, war — bei gekreuzten Nicols dunkel, wenn die Axe der Zone *t*, a, *l* mit der Polarisations-Richtung des einen oder andern Nicol'schen Prismas zusammenfällt. Das Maximum der Helligkeit tritt hervor, wenn die gedachte Axe die Winkel der beiden Polarisations-Richtungen halbirt. Hieraus folgt, nach Prof. Beer's gütiger Mittheilung, dafs von den beiden der Platte zugeordneten Polarisations-Ebenen (den beiden Hauptschnitten der Platte) die eine auf der Axe der Zone *l*, *a*, *t* senkrecht steht, folglich die andere der Ebene dieser Axe parallel läuft. — Das unzureichende Material gestattete eine genauere optische Untersuchung nicht. Die Härte der Krystalle ist sehr unbedeutend. Hr. Nauck ermittelte ihr spe-

cifisches Gewicht mit Hülfe der Mohr'schen Wage = 1,101. Die Untersuchungen desselben ergaben ferner:

»In kochendem Wasser bleiben die Krystalle vollkommen scharfkantig. Auf Platinblech über der Spiritusflamme erwärmt, schmilzt die Substanz sehr leicht zu einer fast farblosen Flüssigkeit; stärker erwärmt wird die geschmolzene Masse braun, entzündet sich endlich und verbrennt mit rufsender Flamme. In Alkohol und Aether löst sich der neue Körper schon in der Kälte leicht auf; die verdünnte alkoholische Lösung giebt mit Wasser ein milchiges Präcipitat.

Salpetersäure greift die Substanz nicht an, auch nicht bis zum Kochen erhitzt.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht ein; bei einer Erwärmung bis etwa 70° C. werden die Krystalle ohne Gasentwicklung aufgelöst, wobei sich die Schwefelsäure schwarzbraun färbt.

Ammoniak löst die Krystalle schon in der Kälte. Die Lösung erscheint seifenartig, und giebt beim Umschütteln einen reichlichen Schaum. Kalkwasser erzeugt darin einen milchweifsen Niederschlag.«

Auf meine Bitte bestimmte Prof. Landolt den Schmelzpunkt des zuvor geschmolzenen und wieder erstarrten Körpers nach der von Kopp angegebenen Methode. Dieser zufolge wird die geschmolzene Substanz in ein Haarröhrchen gebracht, und nach dem Erkalten in einer Lösung von Chlorbaryum erwärmt. So ergab sich der Schmelzpunkt der geschmolzenen Substanz = 98 — 100°.

Die chemische Analyse auszuführen verhinderte die äufserst geringe Menge der Substanz.

Sollte es wünschenswerth erscheinen, den neuen krystallisirten Körper mit einem besondern Namen zu bezeichnen, so schlage ich vor, ihn dem Entdecker zu Ehren

Nauckit

zu nennen.

VII. *Mittheilungen über interessante Krystalle aus der Mineraliensammlung der Erlanger Universität; von Fr. Pfaff.*

Wenn die genannte Sammlung auch der Anzahl der Stücke nach zu den letzten unter den öffentlichen gehören mag, so möchte sie, was die Schönheit und Klarheit der einzelnen Exemplare betrifft, wenigstens in den wichtigsten Species mit mancher der gröfseren wohl den Vergleich aushalten. Es ist nicht meine Absicht, einen Bericht über dieselbe hier geben zu wollen, sondern nur über einzelne Stücke Notizen mitzutheilen, welche in krystallographischer Hinsicht den Fachgenossen nicht uninteressant seyn dürften, und denen ich später noch weitere folgen zu lassen vorhabe.

1. Granat.

a) Mit Pyramidenoctaëderflächen.

Fr. Hessenberg theilt in seinen mineralogischen Notizen eine Combination von Granatoëder und Leucitoëderflächen mit, an der aufser der nicht seltenen Abstumpfung der Kanten zwischen jenen beiden Flächenarten durch das Hexakisoctaëder ($a:\frac{3}{2}a:3a$) die von ihm mit Recht als höchst selten angesehene Fläche des Pyramidenoctaëders ($a:a:\frac{3}{2}a$), die kürzeren Kanten des Leucitoëders gerade abstumpfend hinzutritt.

In der hiesigen Sammlung befindet sich ein Krystall mit denselben seltenen Flächen, zugleich mit den ebenfalls nicht häufigen des Pyramidenwürfels ($a:2a:\infty a$). Beide treten zusammen untergeordnet als Abstumpfung der zweierlei Kanten des Leucitoëders auf. Diese Flächen finden sich an einer Gruppe brauner Granaten von Dognaozka. Die einzelnen Individuen haben eine Gröfse von 2 bis 4 Linien im Durchmesser.

a) Mit Würfelflächen.

Würfelflächen am Granat gehören mit zu den gröfsten Seltenheiten. Phillips führt dieselben in Verbindung mit den Granatoëderflächen an, aber ohne weitere Angabe, wo sich solche Krystalle fänden; Quenstedt sagt, sie sollen an der Müssaalpe mit den Flächen des Leucitoïdes $(a 3 a : 3 a)$ vorkommen. Kürzlich acquirirte das hiesige Kabinet ein Stück, aúf dem, gruppenweise vertheilt, gegen 40 bis zu 3 Linien im Durchmesser grofse Krystalle eines braunen Granaten in Gesellschaft von schönen Chloritkrystallen (Chloritschiefer) sich befinden. Diese Krystalle zeigen nun sehr schön die Würfelflächen in Combination mit dem Granatoëder, Leucitoëder und einem Hexakisoctaëder zwischen beiden letzteren, das wohl das gewöhnliche $(a : \frac{3}{2} a : 3 a)$ seyn dürfte. Die Flächen der drei letzteren Körper sind vollkommen eben und stark glänzend, die Würfelflächen sind ohne Ausnahme matt, aber selbst bei einer 12maligen Linearvergröfserung sind keine Streifen oder Unebenheiten auf denselben zu erkennen. Die Krystalle stammen aus der Nähe von Lienz in Tyrol [1]).

1) Die Flächen des Pyramidenwürfels $(a : 2 a : \infty a)$ beschreibt schon Haüy an Krystallen desselben Fundorts.

Die Würfelflächen gehören beim Granat doch nicht mehr zu den Seltenheiten. G. Rose hat sie zusammen mit den Octaëderflächen an grünen dodekaëdrischen Krystallen von Pyschminsk bei Beresowsk im Ural beobachtet, und in seiner Reise nach dem Ural und Altai Th. 2, S. 488 beschrieben und abgebildet. Er fügt dabei in einer Note hinzu: »Die Flächen des Hexaëders sind schon von Haüy, Mohs und Levy beim Granat beschrieben. Sie finden sich nach diesen Mineralogen bei Krystallen aus England, dem Temesvarer Bannat und Ala; ich habe sie ferner auch noch bei den Krystallen vom Vesuv bemerkt, wo sie zwar nur klein aber ganz deutlich vorkommen. Die Octaëderflächen sind indessen beim Granat, so viel ich weifs, noch nicht beobachtet worden.

Das Königl. Berliner mineralogische Museum besitzt nach einer Mittheilung des Prof. G. Rose jetzt Granat mit Würfelflächen von folgenden Fundorten:

1) von Pyschminsk, grüne Dodekaëder mit Octaëderflächen;
2) von Dognatzka im Bannat, grofse braune Dodekaëder;
3) vom Vesuv, kleine braune Krystalle;

2. Eisenglanz.

Dafs der Eisenglanz isomorph mit Korund sey, ging durch die Winkelmessungen der beiden Species mit der gröfsten Bestimmtheit hervor, da die Endkantenwinkel der Grundrhomboëder nur um 6' von einander abweichen. Nichts destoweniger ist der Habitus der Korund- und Eisenglanzkrystalle in der Regel ein so verschiedener, dafs bei den meisten Krystallen ohne Messung die Isomorphie nicht erkannt werden möchte; darum dürften auch die hier mitgetheilten zwei Abbildungen Fig. 11 und 12 Taf. II in sofern nicht ohne Interesse seyn, als hier die Aehnlichkeit der ganzen äufseren Form mit denen der Korundkrystalle unverkennbar ist und sogleich in die Augen springt.

Die erste Form zeigt uns vorherrschend die II. Säule *s* sehr fein quergestreift und namentlich nach dem untern Ende der auf Kalkspath auf- und theilweise eingewachsenen Krystalle sich zuspitzend. An ihrem Ende das Dihexaëder $r = (a : \frac{1}{2} a : a : \frac{2}{3} c)$, an seinen abwechselnden Endkanten abgestumpft durch das Grundrhomboëder $P = (a : a : \infty a : c)$. *r* wurde durch Messung als das häufigere Rhomboëder II. Ordnung $= (2a' : 2a' : \infty a : c)$ bestimmt; sehr nett und glänzend, aber nicht näher zu bestimmen zeigt sich über *r* ein stumpferes Rhomboëder II. Ordnung, und ebenso über *r* ein stumpferes Dihexaëder. Die gerade Endfläche *c* ist vollkommen eben, glänzend und nicht gestreift.

Die zweite Form zeigt ebenfalls die Säule *s* mit vorherrschendem Dihexaëder *r*; sehr scharf aber treten noch die zwei Rhomboëder *v* als Zuspitzung der End-Ecke von *r* und *u* als Abstumpfung der abwechselnden Rand-Ecken von *r* auf. Bei einiger Vergröfserung sieht man, dafs die

4) vom Zillerthal, kleine sehr glänzende schwarze Krystalle, die mit den von Kobell beschriebenen weifsen Zirkonen vorkommen;

5) von Ala, roth;

6) von Pfitsch in Tyrol. Hier kommen nach Dr. Krantz auch Granatkrystalle in blofsen Hexaëdern krystallisirt vor. (Verh. d. naturhistorischen Vereins preufs. v. Rheinl. u. Westph. 1857, S. XLIII.) P.

in der Natur sehr kleine Fläche *u* rechts und links Kantenparallelismus mit *rr* zeigt, also $u = (a' : \frac{1}{2}a' : a : c)$ wird.

Die hier abgebildeten Krystalle sind in der Wirklichkeit gegen 4 Linien lang und stammen von Reichenstein in Schlesien.

3. Apatit.

Unter den vielen St. Gotthardter Apatiten findet sich ein sehr schöner Krystall, der die Fig. 13 Taf. II dargestellten Flächen sämmtlich enthält. Es ist die so vielfach als krystallographisches Beispiel einer reichen Entwicklung des drei- und einaxigen Systemes, zugleich auch als ein Exempel der eigenthümlichen Hemiëdrie, welche aus den 6 und 6-Kantnern Dihexaëder abnormer Flächenbildung *a* und *b* entstehen läſst, abgebildete Combination. Eine bisher noch nicht erwähnte Fläche *k* tritt jedoch an unserem Krystalle hinzu, welche als Abstumpfung der Kante $\frac{x}{u}$ zugleich mit parallelen Kanten zwischen *s* und *z* sich zeigt und aus diesen beiden Zonen sich sogleich als $(a : \frac{1}{4}a : \frac{1}{3}a : \frac{1}{2}c)$ bestimmt. Sie tritt ebenfalls nur Hälftflächig auf.

Ueber diese Flächen möchte ich mir noch eine Bemerkung erlauben, die ich Mineralogen, denen reicheres Material zur Prüfung zu Gebote steht, zur Bestätigung überlassen muſs, nämlich die: daſs bei allen Krystallen, die ich untersuchen konnte, die Flächen *b*, *u* stets nur auf der linken Seite des Beschauers auftreten, wenn die Krystalle mit der Endfläche aufgewachsen waren. Sind sie nämlich mit einer Säulenfläche aufgewachsen, so läſst sich das nicht entscheiden, weil je nachdem man das eine oder andere Ende als oberes nimmt, die Flächen links oder rechts oben erscheinen.

4. Feldspath.

Vor einiger Zeit erhielt die Sammlung eine ganze Reihe von Adularen des St. Gotthardt, meist groſse bis 12 Centim.

nach der Axe *a* (Naumann's Klinodiagonale) ausgedehnte Stücke, einfache Krystalle, Zwillinge, Vierlinge u. s. f. Darunter war ein Exemplar mit einer mir bisher unbekannten neuen Fläche. Dieselbe erscheint als Abstumpfung der Ecke *P*, *z* und *T*, macht aber einen viel spitzeren Winkel mit der Hauptaxe *c*, als die ähnlich gelegene Fläche $d = (\frac{1}{3}a : \frac{1}{8}b : c)$ nach Weiſs. Der Krystall, an dem diese Fläche erscheint, ist eigentlich ein Aggregat mehrerer in paralleler Stellung verwachsener Individuen; die linke Fläche *M* haben alle gemeinschaftlich, sie bildet *eine* Ebene, nur hie und da durch einspringende Winkel von *z* und *T* gebildet, unterbrochen; *P* spiegelt ebenfalls bei allen ein, jedoch stechen aus der wieder in einer Ebene liegenden *P* zwei gröſsere Krystalle etwas hervor, die selbst wieder eine ähnliche Zusammensetzung erkennen lassen. Das linke *M* ist aus einer ungeheuren Anzahl kleiner, aber ebenfalls parallel verwachsener Krystalle mit zahllosen einspringenden und ausspringenden Winkeln gebildet oder überdeckt. Auf diesen kleinen Krystallen findet sich eine Menge von Eisenglanzschuppen. Wie dieses linke *M*, zeigt sich auch gröſstentheils das untere *P*. Die ganze Krystallgruppe hat eine Länge von 11,5 Centim. nach *a*, 5 Centim. Höhe und ebensoviel Breite nach *b*. Die neue Fläche ist nun so scharf ausgebildet, daſs sie wohl als eine ächte bezeichnet werden kann; wegen der erwähnten einspringenden Winkel auf dem linken *M* und dem Hervorragen einzelner Krystalle über das gemeinsame *P* kann man sie oben links 5 Mal, unten links 7 Mal gut beobachten. An einem Eck *P*, *z*, *T* erscheint sie als ungleichseitiges Dreieck, dessen Basis auf *P* 8 Millim. Länge, dessen längste Seite, die Kante gegen *z* selbst 17 Millm. Länge hat. Sie ist wie *M* und *z* fein mit Chlorit wie bestäubt und sondert sich auch sehr scharf gegen die davon ganz freie Fläche *T*. Auf der rechten Seite ist die Fläche groſs, nur einmal ganz am vorderen Ende sichtbar, kaum Spuren zeigen sich an den kleinen Krystallen auf dem rechten *M*. Ich habe, da wegen der Verwachsungen der Krystalle mit einander das Anlege-

goniometer mir nicht recht brauchbar vorkam, wieder die ebenen Winkel zur Bestimmung der Fläche gemessen und gebe darnach die Fläche als die mit den Werthen $(\frac{1}{3}a : \frac{5}{18}b : 3c)$. Ich fand nämlich den ebenen Winkel auf *P* von den Kanten *P* : *M* und *P* der fraglichen Fläche gebildet 129—130°, den der Fläche in ihrer Kante mit *M* (an einer Stelle war *z* von ihr verdrängt) und der Kante *M* : *P* gebildeten zu 119 — 120°, woraus sich obiges Zeichen ableiten läfst. Nur an einer einzigen Stelle konnte ich mit dem Anlegegoniometer beikommen, um den Winkel der Fläche gegen *P* zu messen, wiewohl ich das eine Lineal nur sehr kurz auflegen konnte. Ich erhielt etwa 119° als Neigungswinkel, was mit jenem Werthe der Fläche ziemlich stimmt, wiewohl gerade bei diesem Winkel ein kleiner Fehler schon sehr viel für den Werth von *c* ändert.

VIII. *Beitrag zur Kenntnifs von in Schweden vorkommenden Yttrotantal- und Yttroniob-Mineralien; von A. E. Nordenskjöld.*

(Der Akad. der Wissensch. in Stockholm vorgetragen den 11. Jan. 1860.)

Schon im Jahre 1815 wurden die zu Ytterby vorkommenden yttererdehaltigen Tantalmineralien von Berzelius untersucht. Er unterschied sowohl nach dem Aeufsern als nach der chemischen Zusammensetzung dieser Mineralien drei verschiedene Varietäten, nämlich »schwarzen«, »gelben« und »dunklen« Yttrotantalit, doch scheint er die Verschiedenheiten derselben nicht für so beständig angesehen zu haben, um diese drei verschiedenen Varietäten als drei verschiedene Mineralspecies zu betrachten. Nimmt man zwei in H. Rose's Laboratorium ausgeführte Analysen aus, die eine

von gelbem Yttrotantalit von Chandler, die andere von schwarzem Yttrotantalit von v. Perez, so wurde eine chemische Untersuchung dieser seltenen Mineralien nicht wiederholt, trotz der erweiterten Kenntnifs, welche man später von den Säuren erhielt, welche 1815 unter dem Namen Tantalsäure zusammengefafst wurden. Da man aufserdem alle vollständigeren Angaben über die Krystallform des Yttrotantalites entbehrte, so nahm ich mir vor, den besonders reichen Vorrath an Yttrotantalit im Mineraliencabinet des Reichsmuseums zu durchsuchen, theils um wo möglich einige bestimmbare Krystalle anzutreffen, theils um auszumachen, ob diese chemisch so verschiedenen Mineralien wirklich allmähliche Uebergänge in einander bildeten. Dabei fand ich, dafs wenigstens zwei, in krystallographischer Hinsicht ganz verschiedene Yttrotantalmineralien zu Ytterby angetroffen worden waren, nämlich ein rhombisches und ein tetragonales. Das rhombische Mineral, Berzelius schwarzem Yttrotantalit entsprechend, enthält, wie schon die Untersuchungen in H. Rose's Laboratorium erweisen, wirklich Tantalsäure; das tetragonale dagegen, oder Berzelius dunkler Yttrotantalit, enthält keine Tantalsäure, sondern Niobsäure, und stimmt mit dem Fergusonit von Grönland überein. Gleichzeitig als ich, um auszumachen, welcher von diesen, in krystallographischer Hinsicht völlig verschiedenen Mineralien, Berzelius Analysen angehörten, die Yttrotantalarten von Ytterby einer chemischen Analyse unterzog, analysirte ich auch eine Yttrotantalart, die ich in einem neuen Mineralienbruch in der Gegend des alten Kårarfsbruches angetroffen hatte. Dieses Mineral, äufserlich dem schwarzen Yttrotantalit von Ytterby ähnlich, erwies sich doch bei näherer Untersuchung als eine neue, bisher nicht beobachtete Verbindung von Tantalsäure, Yttererde u. s. w., für die ich den Namen *Hjelmit* vorschlage.

Die bisher in Schweden gefundenen, näher untersuchten Verbindungen von Tantal- oder Niobsäure mit Yttererde, zerfallen also in folgende drei Arten.

I. Yttrotantalit.

Von diesem Mineral kommen zwei ungleiche, ziemlich scharf getrennte Species vor, nämlich eine schwarze krystallisirte, und eine gelbe amorphe, entsprechend **Berzelius** schwarzem und gelbem Yttrotantalit. Die schwarze krystallisirte Varietät ist bisher nur zu Ytterby gefunden worden und besteht aus [1]):

	I [2]).	II [3]).	III [4]).
Tantalsäure	53,91	55,40	56,56
Wolframsäure	7,80	0,57 (mit S̈n)	3,87
Gadoliniterde	19,15	20,07	19,56
Kalkerde	5,91	7,13	4,27
Eisenoxydul	2,98	5,94	8,90
Uranoxydul	0,45	3,72	0,82
Talkerde	—	1,32	—
Kupferoxyd	—	0,38	Spuren
Wasser	5,43	5,54	6,68
	95,63	100,07	100,66

Die gelbe amorphe oder undeutlich krystallisirte Varietät des Yttrotantalites von Ytterby wurde analysirt von **Berzelius** (IV und V) und von **Chandler** (VI):

1) Der Vollständigkeit wegen führe ich hier auch die älteren früher veröffentlichten Analysen auf. **Berzelius** sah den Wassergehalt der Yttrotantale als zufällig an, und nahm ihn defshalb nicht in die Angabe der procentalen Zusammensetzung des Minerales auf. Alle Analysen sind hier auf das wasserhaltige Mineral reducirt. Der leichtern Vergleichung wegen wird das Eisen und Uran überall als Oxydul gerechnet.

2) *Afhandl. i Fys. Kemi och Miner. Del.* 4, Stockholm 1815.

3) **Pogg.** Ann. Bd. 72, S. 155 (1847). Bei zwei anderen Versuchen erhielt v. **Perez** 4,86 und 3,8 Wasser.

4) Bei dieser, eben so wie bei den übrigen durch mich ausgeführten Yttrotantalanalysen wurde das Mineral durch Glühen mit saurem schwefelsaurem Kali zersetzt. Die erhaltene unreine Tantalsäure wurde von neuem geglüht: 1) mit einem Gemenge von Schwefel und kohlensaurem Natron, 2) mit doppelt schwefelsaurem Kali. Die Yttererde wurde durch Oxalsäure abgeschieden, das Uranoxyd vom Eisenoxyd durch kohlensaures Ammoniak getrennt.

	IV[1]).	V[1]).	VI[2]).
Tantalsäure	57,34	56,74	57,27
Wolframsäure	0,99	1,19	1,85
Zinnoxyd	—	—	0,10
Gadoliniterde	28,40	23,74	18,64
Kalkerde	0,48	3,14	4,78
Eisenoxydul	0,99	2,34	4,82
Uranoxydul	6,08	2,97	5,10
Talkerde	—	—	0,75
Kupferoxyd	—	—	0,69
Wasser	4,64	4,64	6,00
	98,92	94,71	100,00

Die krystallisirte Varietät ist rein schwarz, ohne Stich ins Braune, schwarz metallisch glänzend, die amorphe dagegen braun, braungelb, strohgelb, glas- bis fettglänzend. Das Pulver und der Strich der dunklen Varietäten grau, weifs bei den lichteren. Bruch klein muschlich bis körnig. Härte 5,0 bis 5,5. Spec. Gewicht 5,4 bis 5,9, nämlich

das von schwarzem Yttrotantalit von Ytterby . . . = 5,395 (Berzelius)
das von schwarzem Yttrotantalit von Ytterby . . . = 5,67 (v. Perez)
das von gelbem Yttrotantalit von Ytterby . . . . = 5,882 (Ekeberg)
das von gelbem Yttrotantalit von Ytterby . . . . . = 5,458 (Chandler)
das von gelbem Yttrotantalit von Kårarfvet . . . . = 5,640 (J. J. Chydenius).

Das spec. Gewicht des geglühten schwarzen Yttrotantalites = 6,40 (v. Perez), des geglühten gelben = 5,845 (Chandler), der bei Analyse III erhaltenen Tantalsäure = 7,09.

Vor dem Löthrohr decrepitirt das Mineral schwach, giebt Wasser ab, und nimmt eine hellere Farbe an. Einige Stücke des schwarzen Yttrotantalits wurden dabei dunkelbraun, an-

1) *Afhandl. i Fysik, Kemi och Min. Del.* 4.
2) Liebig und Kopp. Jahresbericht, 1856.

dere sogar strohgelb. Löst sich langsam in Phosphorsalz zu einer mehr oder weniger deutlich von Eisen und Wolfram oder Uran gefärbten Perle. Löst sich in Menge in Borax zu einem Glase, das leicht unklar und emailartig wird. Giebt mit Soda bisweilen Zinnreaction. In Säuren unlöslich (Berzelius).

Der schwarze Yttrotantalit kommt stets krystallisirt vor. Die Krystalle sind jedoch so undeutlich und wegen ihrer Sprödigkeit so schwer von der anhängenden viel festeren Bergart zu trennen, dafs es mir nur mit grofser Mühe glückte, aus der grofsen Menge von Stufen, die mir zu Gebote standen, einige wenige bestimmbare Krystallindividuen auszulesen. Diese wurden nie von spiegelnden Flächen begränzt, die gröfseren Krystalle waren meist so unvollkommen ausgebildet und gebogen, dafs die Winkel zwischen den Gränzflächen nicht einmal mit dem Contactgoniometer gemessen werden konnten. Nur ein Paar kleine, von ebenen jedoch matten Flächen begränzte Krystalle konnten zur Bestimmung der Krystallwinkel benutzt werden. Dazu diente ein Oculargoniometer, befestigt an einem Nachet'schen Mikroskop.

Der Yttrotantalit krystallisirt im rhombischen System mit homoëdrisch ausgebildeten Formen. Die Krystalle bilden theils kurze, scheinbar sechsseitige Prismen (∞p, $\infty \breve{p} \infty$) theils Tafeln, entstanden durch stärkere Ausbildung von $\infty \breve{p} \infty$. Die beobachteten Formen sind $0p\,(c)$, $\infty \breve{p} \infty\,(a)$, $\breve{p} \infty\,(b)$, $2\bar{p} \infty\,(s)$, $\infty p\,(m)$, $\infty \breve{p} \frac{1}{2}\,(o)$, $\infty \breve{p} 2\,(p)$, $\infty \breve{p} 5\,(q)$. Am stärksten entwickelt sind ∞p, $0p$, $\infty \breve{p} \infty$ (Fig. 5 Taf. VII, des vorigen Bandes der Ann.), sie begränzen oft allein die Yttrotantalitkrystalle. Weniger gewöhnlich kommen $\infty \breve{p} 2$, $\infty \breve{p} 5$, $\infty \breve{p} \frac{1}{2}$ (Fig. 6) vor, noch seltener $\breve{p} \infty$ und $2\bar{p} \infty$ (Fig. 7 und 8). Spuren verschiedener pyramidaler Flächen, für welche ich die Coëfficienten nicht näher bestimmen konnte, kommen aufserdem bisweilen vor. Zwillingskrystalle habe ich nicht getroffen, nur eine ganz undeutliche Spaltungsrichtung erscheint parallel mit $\infty \breve{p} \infty$ zu gehen.

$a : b : c = 1 : 0{,}5412 : 1{,}1330$

	Berechnet.	Gefunden.
$a : p$	137° 16′	137° 8′
$a : q$	159 43	459 42
$a : b$	138 34	138 34
$a : m$	118 25	119 6
$a : o$	105 9	105 7
$m : o$	136 26	136 18
$c : s$	103 26	101½° bis 105°.

Folgende seltene, und nach ihrer chemischen Zusammensetzung nur ganz unvollständig bekannte Mineralien, dürften isomorph seyn.

Yttrotantalit : $b : a : c := 1 : 1{,}8478 : 2{,}0934$
Polymignit : $c : a : b := 1 : 2{,}9010 : 2{,}0616$ (G. Rose)
Polykras : $b : a : c := 1 : 2{,}9236 : 1{,}0641$ (Th. Scheerer)
Euxenit : $b : a : c := 1 : 1{,}9626 : 2{,}0965$ (D. Forbes u. T. Dahll [1]).

Eine genaue Vergleichung der chemischen Zusammensetzung dieser Körper, zu denen vielleicht noch der Mengit und Aschynit gerechnet werden könnten, wäre von grofsem Interesse, ist jedoch wenigstens jetzt unmöglich, theils wegen Unvollständigkeit der Analysen, theils wegen der Unsicherheit, in welcher wir hinsichtlich auf die Atomgewichte der in diesen Mineralien auftretenden seltenen Oxyde und Metallsäuren schweben. Ein flüchtiger Blick auf die Analysen, welche zu Gebote stehen, zeigt jedoch, dafs eine grofse Uebereinstimmung auch in Hinsicht auf die chemische Zusammensetzung dieser Mineralien stattfindet, so dafs sie sowohl in krystallographischer als chemischer Beziehung eine ganz gut übereinstimmende isomorphe Gruppe bilden. Eben so wie beim Tantalit $\ddot{Ta}$ nicht nur durch $\ddot{Sn}$, sondern auch durch $\dddot{W}$ ersetzt wird, so tritt bei diesen Mineralien auch $\dddot{Zr}$ und $\dddot{W}$ für $\ddot{Ti}$, $\ddot{Nb}$, $\ddot{Ta}$ und $\ddot{Sn}$ ein.

1) Die von diesen Verfassern mit $n\bar{p}\infty$ bezeichneten Formen sind hier als $\bar{p}\infty$ angenommen.

Von allen, zu der obigen Gruppe isomorpher Mineralien gehörenden, unterscheidet sich der Yttrotantalit völlig durch seinen Gehalt an Tantalsäure. Mit Sicherheit ist der Yttrotantalit nur im Ytterby-Steinbruch bei Waxholm gefunden worden, wo er das allgemeinst vorkommende Yttrotantal-Mineral ist. Die an verschiedenen Orten in der Nähe von Fahlun gefundenen Yttrotantal-Mineralien dürften jedoch ebenfalls dieser Art angehören [1]).

II. Fergusonit.

Neben dem gelben und schwarzen Yttrotantalit kommt zu Ytterby noch ein anderes yttrotantalartiges Mineral vor, welches man, nach der Farbe zu urtheilen, gewiſs als eine Uebergangsform zwischen diesen beiden Varietäten ansehen würde, welches jedoch sowohl in krystallographischer als chemischer Hinsicht, sich als eine vom Yttrotantalit völlig verschiedene Mineralspecies zu erkennen gab, als den bisher nur auf Grönland gefundenen Fergusonit.

Nach I, einer Analyse von Berzelius [2]) von mehren durch Ekeberg erhaltene Stücken dieses seltenen Minerals, und nach II, einer Analyse von mir von einigen durch Ma-

1) Nachdem diese Abhandlung schwedisch gedruckt war, hat J. J. Chydenius einen amorphen, braunen Yttrotantalit von »Grube Kårarfvet« analysirt Das Mineral enthält:

Tantalsäure	56,44
Zinnoxyd	0,42
Gadoliniterde	30,43
Kalkerde	2,27
Kupferoxydul	0,27
Eisenoxydul	3,27
Uranoxydul	1,19
Wasser	4,83
	99,12

und stimmt also mit dem gelben Yttrotantalit von Ytterby überein. Eine Spur von Ceriterde konnte nicht entdeckt werden.

2) *Afhandlinger i Fysik, Kemi och Miner. Del* 4, *pag*. 281. Als Berzelius die Untersuchung anstellte, waren Tantal- und Niobsäure noch nicht getrennt. Er giebt daher an, daſs das Mineral Tantalsäure enthalte.

gister **Bahr** erhaltenen, sehr reinen Krystallfragmenten desselben Minerals, besteht der Fergusonit von Ytterby aus:

	I.	II.
Niobsäure	48,86	46,33
Zinnhaltige Wolframs.	2,44	2,85
Gadoliniterde	36,31	39,80
Kalkerde	3,07	3,15
Uranoxydul	1,01	1,12
Eisenoxydul	0,47	0,70
Wasser	5,71	6,44
	97,87	100,39

Mit Zink und Salzsäure gab die Säure aus dem Fergusonit von Ytterby eine stark blau gefärbte Flüssigkeit. Spec. Gewicht desselben 4,89.

Wie diese ganz gut übereinstimmenden Analysen zeigen, unterscheidet sich das oben angeführte Mineral durch seine Zusammensetzung gänzlich vom Yttrotantalit, stimmt dagegen sowohl nach Krystallform als Zusammensetzung mit einem längst bekannten Mineral, dem Fergusonit, überein. Nach **Weber**, wie nach einer durch mich ausgeführten Untersuchung von einem Stück Grönländischen Fergusonit, aus **Berzelius** hinterlassener Mineraliensammlung, enthält diefs Mineral nicht, wie am häufigsten angegeben wird, Tantalsäure, sondern Niobsäure: dasselbe gilt von dem bestrittenen Mineral von Hampemyr.

Der Fergusonit von Ytterby krystallisirt im tetragonalen System, in Formen, welche mit denen des eigentlichen Fergusonits isomorph, und analog entwickelt sind.

$0p\,(c)$, $p\,(s)$, $\frac{1}{2}(3p\frac{3}{2})\,(z)$, $\frac{1}{2}(\infty p\frac{3}{2})\,(p)$ scheinen auch die Krystalle des Minerales von Ytterby zu begränzen.

$$a : c = 1 : 1{,}2182.$$

	Gemessen.	Berechnet.
$s : s'$ =	102½ bis 106°	104° 36′
$c : s$ =	120° 6′	120 8′
$c : s'$ =	120 12	

Ein undeutlicher Blätterdurchgang, vielleicht eher eine Absonderungsfläche geht parallel mit $0p$. Die Krystalle sind stets sehr undeutlich, und bilden kurze vierseitige Prismen, oder ausgezogene, durch $0p$ abgestumpfte Pyramiden.

Der Fergusonit von Ytterby ist dunkelbraun gefärbt, schwach durchscheinend an den Kanten, glas- bis fettglänzend. Härte = 4,5 bis 5,0. Bruch körnig bis flach muschlich. Spec. Gewicht 4,89 [1]).

Der Fergusonit scheint nur einige wenige Male zu Ytterby vorgekommen zu seyn. Unter dem grofsen Vorrath von Ytterby-Mineralien im mineralogischen Museum des Reichsmuseums traf ich nur einige wenige Stufen desselben an. Dagegen glückte es J. J. Bahr, im Herbst 1857 am Fundort einige recht hübsche Exemplare zu sammeln. Zu der oben angeführten Untersuchung diente dieses, mir von ihm gefälligst mitgetheilte Material.

»Kommt eingesprengt zwischen dem schwarzen und gelben Yttrotantalit in feinen Lamellen, selten in Körnern vor, welche durchaus nicht angeschossen erscheinen« (Berzelius). Der Fergusonit in den von mir untersuchten Stufen war stets, wenn auch undeutlich krystallisirt. Die Krystalle waren von Quarz und Orthoklas umschlossen, und kamen gemeinsam mit krystallisirtem Xenotim vor, namentlich in der Nähe kleinerer Glimmertrümmer. Sie waren bisweilen bis 15^{mm} lang und 6^{mm} dick. Der Fergusonit von Ytterby ist das erste in Schweden gefundene niobsäurehaltige Mineral.

III. Hjelmit.

Eine Analyse dieses Minerales ergab:

1) Das spec. Gew. von Grönländischem Fergusonit wird zu 5,8 angegeben, die Härte 5,5 bis 6,0. Nach Hartwall's Analyse würde das Mineral wasserfrei seyn.

Tantalsäure	62,42
Zinnoxyd mit $\dddot{W}$	6,56
Kupferoxyd	0,10
Kalkerde	4,26
Gadoliniterde	5,19
Ceriterde	1,07
Uranoxydul	4,87
Eisenoxydul	8,06
Manganoxydul	3,32
Talkerde	0,26
Wasser	3,26
	99,37.

Bei einem zweiten Versuch wurde 2,98 Proc. Glühverlust, und gegen 68,00 Proc. Metallsäure gefunden. Die nach Rose's Methode von Zinnoxyd und Wolframsäure befreite Metallsäure hatte ein spec. Gew. von 6,771; ihr Natronsalz gab mit Zink, Schwefelsäure und Salzsäure eine kaum blaugrau gefärbte Flüssigkeit. Daher besteht die Metallsäure im Hjelmit wenigstens hauptsächlich in Tantalsäure.

Diefs Mineral enthält mithin gegen 68 Proc. Metallsäure, der Yttrotantalit gegen 60, der Fergusonit etwa 50 Proc.

Ich habe nur unbedeutende und zweideutige Spuren von Hjelmit-Krystallen finden können. Eben so wenig konnte ich einen Spaltungsdurchgang ermitteln.

Farbe rein schwarz, ohne Stich in Braun. Metallischer Glanz. Bruch körnig. Härte = 5,0. Spec. Gewicht 5,82. Das Pulver schwarzgrau. Vor dem Löthrohr decrepitirt der Hjelmit und zerfällt, giebt Wasser ab, wird ohne zu schmelzen in der Oxydationsflamme braun. Wird leicht von Phosphorsalz zu einem blaugrünen Glase gelöst. Auch Borax löst ihn leicht zu einem klaren Glase, das unklar geflattert werden kann. Giebt mit Soda auf Kohle reducirt Metallflitter. Beim Sprengen in einem Pegmatitgranitgang in der Gegend des Kalkbruches bei Kårarfvet, ungefähr $\frac{1}{8}$ Meile von dem alten wohlbekannten Mineralschurf bei Kårarfvet, traf ich den Hjelmit. Er bildet hier mindre Trüm-

mer, die zusammen mit Pyrophysalit, Granat, Erdpech, kleinen Gadolinitkrystallen u. s. w. in der aus Quarz, Orthoklas, Albit (oder Oligoklas) und Glimmer bestehenden Bergart einbrechen. Der Pyrophysalit ist meist gänzlich umgewandelt in eine talkige blättrige *nicht näher* untersuchte Substanz.

In seinen letzten Lebensjahren beschäftigte sich Prof. Mosander mit einer Untersuchung der Metallsäuren, welche das mit dem Yttrotantalit nahe verwandte Mineral Euxenit von Askerö in Norwegen enthält. Diese Untersuchungen wurden seitdem von mir fortgesetzt, und wiewohl sie noch nicht zu völlig befriegenden Resultaten geführt haben, so dürfte doch ein kurzer Bericht über selbige nicht ohne alles Interesse seyn.

Der Euxenit wird auch in gröfseren Mengen und ohne aufserordentlich fein pulverisirt zu seyn, leicht durch Behandlung mit warmer concentrirter Schwefelsäure zerlegt. Wird die dabei gebildete weifsgraue Masse in kaltem Wasser gelöst, und die Lösung gekocht, so fallen die Metallsäuren wie gewöhnlich in Form eines weifsen, schweren Pulvers nieder. Wird dieser Niederschlag unmittelbar, oder nach vorgehender Lösung in Oxalsäure [1]) und Fällung mit Ammoniak mit einer kochenden concentrirten Lösung von Natronhydrat behandelt, so bleibt gewifs das meiste von den Metallsäuren ungelöst; aber ein kleiner Theil löst sich, und krystallisirt beim Abkühlen der Natronlösung zum Theil aus, als ein in feinen hübschen Krystallnadeln anschiefsendes Natronsalz.

Das so erhaltene Salz enthält weder Titan- noch Wolframsäure, sondern eine niobartige Säure, die in ihren Eigenschaften jedoch nicht völlig mit den von H. Rose untersuchten Niob- und Unterniobsäuren übereinzustimmen scheint. Das Natronsalz ist anfangs durchsichtig, farblos, milchweifs

1) Titansäurehydrat oder Titansäure durch Kochen ausgefällt, oder durch Schmelzung mit doppelt schwefelsaurem Kali erhalten, löst sich leicht in einer warmen Lösung von Oxalsäure, zu einer meist ganz klaren Lösung. Eben so verhalten sich andere mit Titansäure nahe verwandte Säuren.

nachdem es eine Zeit an der Luft gestanden hat, löst sich auch nach dem Trocknen bei 100° leicht in Wasser zu einer völlig klaren Flüssigkeit, die sich nicht einmal beim Kochen trübt. Nach dem Trocknen bei 100° verlor es durch Glühen 6,5 Proc. Wasser, und 100 Theile des geglühten Salzes enthielten nach zwei Analysen:

Metallsäure	80,0	79,8
Natron	20,0	20,2.

Wird das Natronsalz mit Salzsäure zersetzt, so fällt die Metallsäure aus, löst sich aber, wenn auch schwer, in einem Ueberschufs des Fällungsmittels. Aus dieser sauren, chlornatriumhaltigen Lösung kann die Metallsäure mit Ammoniak als äufserst voluminöses weifses Hydrat gefällt werden, welches beim Trocknen und Glühen stark einschrumpft, und warm, hübsch citronengelbe, kalt, theils beinweifse, theils mehr oder weniger braune stark glänzende Klumpen bildet. Das spec. Gewicht derselben, nach gröblichem Pulverisiren, wurde bei zwei verschiedenen Versuchen gefunden zu: 4,149, und 4,279.

Durch Schmelzung mit dem vier- bis fünffachen Gewicht kohlensauren Natrons, welches vorher durch Glühung (bis das Gewicht unverändert blieb) vom Wasser befreit worden war, trieb diese Metallsäure 41 bis 52,6 Proc. ihres Gewichtes Kohlensäure aus.

Wird die Säure mit Chlorammonium gemengt und in einem wohl bedeckten Tiegel geglüht, oder wird sie für sich in Ammoniakgas geglüht, so nimmt sie eine hochblaue, beim Erhitzen wieder verschwindende Farbe an, ohne ihr Gewicht wesentlich zu verändern.

Auf gewöhnliche Weise mit Kohle gemengt, und in Chlor geglüht, giebt diese Säure aus dem Euxenit ein festes, brandgelbes Chlorid, das sich verflüchtigt, ohne zu schmelzen, und ohne Rückstand, es bildet dann kleine, in warzenförmigen Gruppen vereinigte Krystalle. Ein weifses, weniger flüchtiges Sublimat war nicht wahrzunehmen. Die mit Salzsäure versetzte Natronlösung giebt mit Kaliumeisencyanür einen braunen Niederschlag, Eisenoxydhydrat völlig gleich.

Mit Galläpfelinfusion wird eine eben solche Fällung erhalten, vielleicht mit mehr Stich ins Braunrothe.

Basisch salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen schmutzig weifsen Niederschlag.

Wird eine Lösung des fraglichen Natronsalzes mit Zink und Salzsäure versetzt, so nimmt die Flüssigkeit eine graublaue Farbe an, mit Zink, Schwefelsäure und Salzsäure dagegen eine hochblaue, die binnen wenigen Minuten dunkel olivengrün und schwarz wird. Diese schwarze Farbe wird bald wieder in weifs verändert, wenn die Flüssigkeit eine Zeit lang an der Luft steht.

Vor dem Löthrohr wird in der Reductionsflamme eine rauchfarbene, schwach ins Roth ziehende Perle erhalten. Für sich behandelt, wird die Säure in starkem Reductionsfeuer gleichfalls schwarzgrau oder schwarz.

Vergleicht man die oben angeführten Reactionen mit den von H. Rose für die Niobsäuren angegebenen, so findet man, dafs einige derselben bedeutend von einander abweichen. Die hier beschriebene Säure aus dem Euxenit unterscheidet sich von der Niobsäure nämlich durch ihr specifisches Gewicht (das specifische Gewicht der Pelopsäure 5,49 bis 6,72), durch die schliefslich schwarze Färbung der Flüssigkeit, welche das Natronsalz der Säure aus dem Euxenit mit Salzsäure, Schwefelsäure und Zink giebt, durch die wenigstens theilweise Löslichkeit des Natronhydrates, in Natronhydrat [1]) durch die Farbe des mit Galläpfelinfusion er-

1) Das Natronsalz der Säure aus dem Euxenit löst sich nie völlig, aber doch ganz bedeutend in Natronhydrat und kohlensaurem Natron. Die Säuren aus dem gewöhnlichen Rutil oder Columbit (von Middletown) geben dagegen kaum die geringste Spur von Metallsäure weder an den Ueberschufs des Natronhydrates, noch des kohlensauren Natrons ab. Diese Verschiedenheit merkt man leicht, wenn die Hydrate der fraglichen Säuren mit Natronlösung gekocht werden, oder wenn die Lösung der Säuren in Salzsäure oder Oxalsäure, in eine Lösung derselben Substanzen getropft, oder wenn die Säuren mit kaustischem oder kohlensaurem Natron geschmolzen, und dann mit Wasser behandelt werden. Die Lösung des Natrons oder kohlensauren Natrons nimmt nämlich in allen diesen Fällen ganz viel von der Säure aus dem Euxenit auf, aber dagegen durchaus nichts oder kaum merkbare Spuren von den Säuren aus Rutil und Niobit.

haltenen Niederschlages, durch die krystallinische Structur und das Verhalten des Chlorids beim Erwärmen (Pelopchlorid schmilzt vor der Verflüchtigung und wird als unkrystallinisch angegeben). Von der Unterniobsäure (d. i. der früheren Niobsäure) wiederum unterscheidet sich die Säure aus dem Euxenit durch die Löslichkeit des Natronsalzes im Ueberschufs des Natronhydrates, durch ihr Löthrohr verhalten (die Unterniobsäure giebt im Reductionsfeuer mit Phosphorsalz keine rauchfarbene, sondern eine blaue oder blaugraue Perle), durch die Farbe der mit Galläpfelinfusion und Kaliumeisencyanür erhaltenen Niederschläge, durch die Farbe des Chlorids (das Niobchlorid ist weifs) u. s. w.

IX. *Beiträge zur Kenntnifs der Constitution der Zuckersäure und der Weinsäure;* *von W. Heintz.*

(Schlufs von S. 189.)

Von der Ansicht ausgehend, dafs, wenn ich bei der Darstellung des Bleisalzes die Bildung freier Essigsäure ganz zu verhindern im Stande wäre, das niederfallende Salz auch die normale Menge Bleioxyd aufnehmen müsse, wiederholte ich den Versuch noch einmal im Ganzen vollkommen in der früheren Weise, wendete aber von vorn herein basisch essigsaures Bleioxyd anstatt des neutralen an, und zwar so viel, dafs, wenn dabei die Zuckersäure sechs Atome Bleioxyd aufnahm, doch noch so viel Bleioxyd in der Flüssigkeit vorhanden bleiben mufste, dafs neben neutralem essigsauren Bleioxyd noch viel des basischen Salzes zugegen war. Auf 2 Grm. des sauren zuckersauren Ammoniaks, die ich mit kohlensaurem Natron bis fast zur Neutralität versetzt hatte, wendete ich 50 Grm. eines Bleiessigs an,

wovon 3,858 Grm. 1,170 Grm. Bleioxyd enthielten. Ersteres Salz wurde langsam und allmählich in sehr verdünnter kochender Lösung in die kochende klare Lösung des Bleisalzes einfiltrirt. Der hierbei entstehende Niederschlag war eben so weiſs, aber bedeutend feiner als die frühern und setzte sich nicht in dem Maaſse schnell und dicht zu Boden, weshalb das Auswaschen durch Decanthiren länger fortgesetzt werden muſste, um dadurch schon möglichst alles lösliche Bleisalz zu entfernen. Die Mischung kochte ich nur eine Stunde, weil ich meinte, daſs in diesem Falle sich das reine Salz sofort bilden müſste, und durch zu langes Kochen nur zur Bildung von kohlensaurem Bleioxyd mehr Gelegenheit gegeben würde, wodurch das Salz in diesem Falle natürlich leichter verunreinigt werden konnte, als bei Anwendung von neutralem essigsauren Bleioxyd. In der That enthielt die gewonnene Substanz Kohlensäure, aber nur so wenig, daſs sich auf Zusatz von kochender Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure zu einer kochend heiſsen Mischung derselben mit Wasser eben nur einige wenige kleine Kohlensäurebläschen entwickelten, selbst wenn die zu dem Versuch verwendete Menge Substanz 1 Grm. betrug. Hatte dieser Gehalt des Salzes an Kohlensäure einen Einfluſs auf die Analyse, so muſste er sich dadurch zeigen, daſs die Menge des gefundenen Bleioxyds zu groſs, die des Kohlenstoffs zu gering ausfiel. In der That haben die Analysen dieser Substanz ein wenig Kohlenstoff zu wenig und ein Minimum Bleioxyd zu viel ergeben, wenigstens bei dem Versuch, wobei das Bleioxyd nicht in einem offenen Porcellanschiffchen, wie bei den Elementaranalysen, sondern in einem bedeckten Tiegel bestimmt wurde. Im ersteren Falle ist man offenbar nicht vor jedem Verluste bei der Verbrennung geschützt, und bleiben die dabei gefundenen Zahlen deshalb meist etwas unter der Wahrheit.

Die Resultate der Analysen sind folgende:

I. 1,1144 Grm. lieferten 0,3465 Grm. Kohlensäure, 0,0543 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,8611 Grm. Bleioxyd und 0,0397 Grm. Blei, entsprechend 0,0945 Grm.

oder 8,48 Proc. Kohlenstoff, 0,00603 Grm. oder 0,54 Proc. Wasserstoff und 0,9039 Grm. oder 81,11 Proc. Bleioxyd.

II. Aus 1,0461 Grm der Substanz erhielt ich 0,3260 Grm. Kohlensäure und 0,0504 Grm. Wasser, während im Schiffchen 0,5481 Grm. Bleioxyd und 0,2783 Grm. Blei zurückblieben. Hiernach besteht das Salz aus 0,08891 Grm. oder 8,50 Proc. Kohlenstoff, 0,0056 Grm. oder 0,54 Proc Wasserstoff und 0,8479 Grm. oder 81,05 Proc. Bleioxyd.

III. 1,0601 Grm. derselben hinterliefsen 0,6114 Grm. Bleioxyd und 0,2320 Grm. Blei, entsprechend 0,8613 Grm. oder 81,25 Proc. Bleioxyd.

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	8,48	8,50	—	8,73	12 C
Wasserstoff	0,54	0,54	—	0,49	4 H
Sauerstoff	9,87	9,91	—	9,69	10 O
Bleioxyd	81,11	81,05	81,25	81,09	6 PbO
	100	100		100	

Um endlich jede Unsicherheit zu beseitigen und nach Möglichkeit die Bildung des kohlensauren Bleioxyds zu vermeiden, wendete ich bei einem neuen Versuch einen nicht so bedeutenden Ueberschufs des basischen essigsauren Bleioxyds an, nämlich auf zwei Grammen des sauren zuckersauren Ammoniaks nur 30 Grm. des zu dem früheren Versuch verwendeten Bleiessigs. Auch liefs ich das Kochen nur eine halbe Stunde andauern, erhielt aber die Mischung in so heftigem Wallen, dafs das Eintreten von Kohlensäure aus der Luft zwischen dem Rande der Schale und dem Deckglase hindurch nicht möglich war.

Im Uebrigen wurde das Salz wie das vorige dargestellt. Es war ebenfalls vollkommen weifs und enthielt in der That keine Spur Kohlensäure.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

I. 1,0438 Grm. lieferten 0,3342 Grm. Kohlensäure, 0,0502 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,4649 Grm Bleioxyd und 0,3527 Grm. Blei, entsprechend 0,09115 Grm. oder 8,73 Proc. Kohlenstoff, 0,00558 Grm. oder 0,53 Proc. Wasserstoff und 0,8448 Grm. oder 80,94 Proc. Bleioxyd.

II. Aus 1,1307 Grm. erhielt ich 0,3623 Grm. Kohlensäure, 0,0548 Grm. Wasser und 0,3009 Grm. Bleioxyd und 0,5707 Grm. Blei. Das Salz besteht also aus 0,09881 Grm. oder 8,74 Proc. Kohlenstoff, 0,00609 Grm. oder 0,54 Proc. Wasserstoff und 0,9157 Grm. oder 80,99 Proc. Bleioxyd.

III. 0,9465 Grm. hinterliefsen im Tiegel geglüht 0,7270 Grm. Bleioxyd und 0,0370 Grm. Blei, entsprechend 0,7669 Grm. oder 81,02 Proc. Bleioxyd.

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	8,73	8,74	—	8,73	12 C
Wasserstoff	0,53	0,54	—	0,49	4 H
Sauerstoff	9,80	9,73	—	9,69	10 O
Bleioxyd	80,94	80,99	81,02	81,09	6 PbO
	100	100		100	

Aus diesen Versuchen folgt, dafs das nach Liebig's Methode dargestellte Bleisalz in der That nicht constant zusammengesetzt ist, sondern durch anhaltendes Kochen mit dem essigsauren Bleioxyd an Bleioxyd reicher, an Kohlenstoff ärmer wird, dafs man aber nur dann ein Salz von constanter Zusammensetzung zu erhalten im Stande ist, wenn man bei der Bildung desselben das Freiwerden von Essigsäure gänzlich vermeidet. Dieses constant zusammengesetzte Bleisalz hat die empirische Formel $C^{12} H^4 Pb^6 O^{16}$.

Die Resultate dieser Untersuchungen führen demnach zu der Ansicht, die Zuckersäure sey eine sechsbasische Säure! Denn die Annahme, ihr Atom sey zu halbiren, und ihre Formel daher $C^6 H^5 O^8$, die des Bleisalzes $O^6 H^2 Pb^3 O^8$ zu schreiben, mufs verworfen werden, einmal wegen der Existenz des sauren Kali- und Ammoniaksalzes, welche auf 12 At. Kohlenstoff nur 1 At. Basis enthalten, theils weil in diesem Falle der Wasserstoff in ungerader Atomanzahl in dem Säurehydrat enthalten wäre.

Indem ich es wage die Behauptung der Sechsbasicität der Zuckersäure aufzustellen, mufs ich mich noch entschiedener vor dem Einwurf sichern, dafs die organische Substanz des sechsbasischen Bleisalzes möglicher Weise neben Zuckersäure, wenn nicht Kohlensäure und Essigsäure, deren

Abwesenheit durch Versuche erwiesen ist, so doch Zersetzungsproducte eines Theils der Zuckersäure enthalten könnte. Zwar habe ich weiter oben nachgewiesen, dafs dieses Bleisalz eben so viel Kohlenstoff enthält, als in dem zu seiner Darstellung verwendeten sauren zuckersauren Ammoniak enthalten war. Allein es könnten bei der Bildung desselben die Elemente des Wassers ausgetrieben und so aus einem Theil der Zuckersäure eine neue Säure gebildet worden seyn, welche eine gröfsere Menge Bleioxyd zu sättigen im Stande wäre.

Um diesen Einwurf gänzlich zu entkräften, mufste ich versuchen, die Menge des aus dem Bleisalz wieder zu gewinnenden Quantums Zuckersäure zu bestimmen.

Zuerst hoffte ich das Salz bei Gegenwart eines Aequivalents kohlensauren Kalis durch Schwefelwasserstoff zersetzen und die Zuckersäure in Form des sauren Kalisalzes wägen zu können. Allein da zu dem Ende die Säure mit etwas mehr Kali, als zur Bildung des sauren Kalisalzes erforderlich, versetzt und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft werden mufste, um dann das überschüssige Kali durch Essigsäure haltenden Alkohol ausziehen zu können, und es sich ergab, dafs reines saures zuckersaures Kali, mit etwas kohlensaurem Kali durchaus nicht bis zur Sättigung versetzt, beim Verdunsten im Wasserbade sich gelb färbte, so mufste diese Methode aufgegeben werden.

Der Versuch gelang in folgender Weise: 1,8387 Grm. des Bleisalzes wurden mit Wasser, in dem genau 0,3075 Grm. geschmolzenen kohlensauren Kalis aufgelöst waren, angeschüttelt und durch die Mischung Schwefelwasserstoffgas geleitet. Nach vollkommener Zersetzung des Bleisalzes wurde die nicht alkalisch reagirende Flüssigkeit filtrirt und nach Zusatz von 0,7 Grm. essigsauren Baryts im Wasserbade zur Trockne gebracht. Der vollständig farblose Rückstand wurde in Wasser vertheilt, um den überschüssig zugesetzten essigsauren Baryt aufzulösen, und die Mischung dann mit dem dreifachen Volum starken Alkohols versetzt. Der erhaltene Niederschlag wurde auf einem gewogenen

Filtrum gesammelt, mit einem Gemisch von drei Volumen Alkohol und einem Volumen Wasser gewaschen, bei 110° C. getrocknet und gewogen. So erhielt ich 0,7671 Grm. zuckersauren Baryt, entsprechend 41,72 Proc. des angewendeten Bleisalzes. Nimmt man an, die Zusammensetzung des gewogenen Barytsalzes werde durch die Formel $C^{12} H^{8} Ba^{2} O^{16}$ ausgedrückt, so hätten 100 Theile des Bleisalzes 41,82 Th. davon liefern müssen.

Um mich zu überzeugen, dafs das Barytsalz wirklich gemäfs jener Formel zusammengesetzt war, habe ich es analysirt. Ich lasse die Resultate der Analyse folgen.

0,3978 Grm. dieses bei 110° C. getrockneten Salzes lieferten 0,2383 Grm. Kohlensäure, 0,0848 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben neben 0,0030 Grm. Kohle 0,2264 Grm. kohlensaure Baryterde. Es besteht daher aus 0,08179 Grm. oder 20,56 Proc. Kohlenstoff, 0,00942 Grm. oder 2,37 Proc. Wasserstoff und 0,1758 Grm. oder 44,20 Proc. Baryterde.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	20,56	20,87	12 C
Wasserstoff	2,37	2,32	8 H
Sauerstoff	32,87	32,46	14 O
Baryterde	44,20	44,35	2 BaO
	100.	100.	

Die unerwartete fast zu grofse Genauigkeit der Uebereinstimmung der gefundenen mit der berechneten Menge des zuckersauren Baryts machte mich mifstrauisch, ob nicht bei diesem Versuche ein Zufall im Spiele sey. Ich wiederholte ihn daher noch einmal mit einer neu dargestellten Probe des Bleisalzes, welche bei der Analyse die folgenden Resultate gegeben hatte.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	8,73	8,73	12 C
Wasserstoff	0,54	0,49	4 H
Sauerstoff	9,81	9,69	10 O
Bleioxyd	80,92	81,09	6 PbO
	100.	100.	

1,0629 Grm. dieses Salzes wurden genau wie bei dem

vorigen Versuch mit Wasser, in welchem 0,1777 Grm. kohlensauren Kalis gelöst waren, aufs Feinste verrieben und darauf Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Zersetzung des Salzes durch die Mischung geleitet. Die von dem Niederschlage abfiltrirte, nur schwach sauer reagirende Flüssigkeit dampfte ich darauf im Wasserbade, nachdem ihr 0,4 Grm. essigsaure Baryterde zugesetzt worden waren, bis beinahe zur Trockne ab, worauf ich die Flüssigkeit mit dem dreifachen Volum absoluten Alkohols versetzte und eine Nacht stehen liefs. Der Niederschlag wurde auf einem vorher sorgfältig ausgewaschenen und getrockneten Filtrum gesammelt, mit einem Gemisch von einem Theile Wasser und drei Theilen starken Alkohols gewaschen, getrocknet und gewogen. Auf diese Weise wurden 0,4502 Grm. d. h. 42,36 Proc. zuckersauren Baryts erhalten.

Dieser zweite Versuch lehrt in der That, dafs die genaue Uebereinstimmung des Resultats des ersten mit der Theorie ein Zufall war. Aber auch dieser Versuch ist durchaus als eine Bestätigung dessen zu betrachten, was ich schon aus dem ersten schlofs, dafs nämlich die organische Substanz in dem sechsatomigen Bleisalz nur aus Zuckersäure besteht, dafs es ein reines zuckersaures Salz ist. Diefs leuchtet um so klarer ein, wenn man bedenkt, dafs, wenn diefs nicht wäre, man zwar weniger zuckersaure Baryterde als die Rechnung verlangt, aber entschieden nicht mehr hätte erhalten können. Der kleine Ueberschufs von 0,5 Proc. an gewonnenem Barytsalz ist daher einzig und allein durch die gewöhnlichen Fehlerquellen bedingt.

Um nun wo möglich noch eine zweite sechsbasische Verbindung der Zuckersäure zu erzeugen, wählte ich das Barytsalz, weil Liebig angiebt, dafs er durch Fällung von Chlorbaryum mit neutralem zuckersauren Kali ein Barytsalz erhalten habe, welches mehr Baryt enthielt, als dem neutralen Salze entsprechen würde. Der Versuch geschah ganz auf dieselbe Weise, wie bei Darstellung des Bleisalzes, einzig mit dem Unterschiede, dafs an Stelle des basisch essigsauren Bleioxyds ein Gemisch von Chlorbaryum mit

vielem Ammoniak angewendet wurde. Das Kochen der Mischung ward so lange fortgesetzt, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr bemerkbar war. Das dadurch abgeschiedene Salz wurde möglichst schnell durch Decanthiren gewaschen. Bei der Analyse zeigte sich aber, daſs es aus neutralem zuckersauren Baryt bestand.

0,381 Grm. desselben hinterlieſsen nämlich beim Glühen 0,2166 Grm. kohlensauren Baryt, entsprechend 0,16823 Grm. oder 44,16 Proc. Baryterde. Die Formel $C^{12}H^{8}Ba^{2}O^{16}$ verlangt 44,35 Proc. Baryt.

Bei diesem Versuch konnte sich zuerst ein basischeres Salz gebildet haben, das aber den vorhandenen Salmiak in der Kochhitze zersetzt hatte, bis das neutrale Salz gebildet war. Deshalb wiederholte ich den Versuch noch mehrmals mit Barythydratlösung an Stelle des Gemisches von Chlorbaryum und Ammoniak. Es zeigte sich, daſs zwar wahrscheinlich ein basischeres Salz gebildet wurde, das aber durch Auswaschen mit Wasser sich allmählich löste, zwar auch weiſs, aber voluminöser war, als das neutrale, daher nicht decanthirt und niemals rein von kohlensaurem Baryt erhalten werden konnte, wovon es stets sogar sehr bedeutende Mengen enthielt. Daſs es ein eigenthümliches basisches Salz war, dafür spricht der Umstand, daſs es beim Waschen auſserordentlich an Volum abnahm, ohne daſs die alkalische Reaction des Waschwassers sich irgend gemindert hätte. Ja als in einem Falle nach anhaltendem Waschen nur etwa noch der zehnte Theil des Volumens des Niederschlages rückständig war, war die Reaction des Waschwassers noch immer dieselbe stark alkalische, wie zu Anfang. Ich glaube hierdurch die Existenz eines mehr als zweibasischen Barytsalzes der Zuckersäure zwar nicht erwiesen, aber doch wahrscheinlich gemacht zu haben.

Ein anderer Versuch, eine sechsatomige Verbindung der Zuckersäure im reinen Zustande zu erzeugen, hat zwar bisjetzt das gewünschte Resultat ebenfalls noch nicht ergeben. Indessen habe ich die Hoffnung des Gelingens noch nicht

aufgegeben, behalte mir daher vor, sollte diefs der Fall seyn, später darüber zu berichten. Hier will ich nur den Versuch beschreiben, so weit er bis jetzt ausgeführt ist.

Bringt man ein Aequivalent des wohl getrockneten sechsbasischen Bleisalzes mit mehr als sechs Aequivalenten Iodäthyl, das in wasserfreiem Aether gelöst ist, in einem zugeschmolzenen Glasrohr zusammen, so färbt sich das weifse Salz nach längerer Zeit gelblich, doch nur so schwach, dafs nur eine sehr geringe Menge Iodblei gebildet seyn kann. Bringt man das Rohr in ein Wasserbad, und erhitzt es anhaltend bis 100° C., so wird der Niederschlag intensiver gelb, so dafs es scheint, als wäre er ganz in Iodblei umgesetzt. Ich liefs das Rohr drei Tage in einem bei Tage fortwährend erhitzten Wasserbad liegen. Darauf öffnete ich es, filtrirte den Aether von dem Niederschlage ab, wusch diesen mit Aether aus und verdunstete die Filtrate im Vacuum über Schwefelsäure. Es blieb jedoch nur ein geringer bräunlicher Rückstand. In der That war auch nur eine geringe Menge des Bleisalzes zersetzt worden. Denn als der Niederschlag einige Male mit Wasser ausgekocht worden war, war es fast weifs geworden, während sich aus dem erkaltenden Filtrat allerdings Iodblei in einiger Menge ausschied.

Trotz seiner geringen Menge habe ich jenen Rückstand, der zudem gewifs noch nicht rein war, was schon aus seiner Farbe zu ersehen ist, der Elementaranalyse unterworfen, wobei ich folgende Resultate erhielt.

0,0876 Grm. der im Vacuum über Schwefelsäure vollkommen getrockneten Substanz lieferten 0,1770 Grm. Kohlensäure und 0,0605 Grm. Wasser, entsprechend 0,04827 Grm. oder 55,10 Proc. Kohlenstoff und 0,00672 Grm. oder 7,67 Proc. Wasserstoff.

Wollte man für einen Körper von solcher Zusammensetzung eine Formel aufstellen, so würde sie $C^{32}H^{26}O^{16}$ seyn können. Die des sechsatomigen Aethers müfste $C^{36}H^{34}O^{16}$ seyn. Man sieht, dafs der Kohlegehalt der Substanz im Verhältnifs zu ihrem Sauerstoffgehalt wenigstens

weit gröfser ist als in dem neutralen Aether der Zuckersäure, den ich früher [1]) beschrieben habe. Wahrscheinlich war in der analysirten Substanz etwas des sechsatomigen Aethers neben Zersetzungsproducten desselben enthalten. Wie schon erwähnt will ich später versuchen durch passende Abänderung des Experiments diese Ansicht zur Gewifsheit zu erheben.

Zwar bin ich weit entfernt, zu glauben, dafs durch die vorstehenden Versuche die Constitution der Zuckersäure vollständig klar werde. Doch werfen sie entschieden ein neues Licht auf dieselbe und namentlich lehren sie, dafs die Idee Liebig's, die Zuckersäure sey eine mit einem Kohlehydrat gepaarte Weinsäure oder Oxalsäure, ein Glucosid, unhaltbar ist.

Abgesehen von den schon weiter oben angeführten Gründen spricht gegen diese Ansicht auch die Zusammensetzung des sechsatomigen Bleisalzes. Man kann unmöglich annehmen, dafs eine zwölf Atome Kohlenstoff enthaltende Substanz, die von ihren zehn Atomen Wasserstoff sechs gegen Metall austauschen kann, Zucker als Paarling enthalten könne.

Liebig [2]) scheint die Weinsäure und somit wohl auch die Zuckersäure analog den von Berthelot [3]) entdeckten sauren Verbindungen einiger Säuren mit Zuckerarten betrachten zu wollen. Indem aber diese entstehen, wird Wasser ausgeschieden und ihre Basicität ist geringer, als die der Säure, woraus sie entstanden sind. Niemand wird annehmen mögen, dafs aus der Zuckersäure eine mehr als sechsbasische Säure unter Abscheidung von Zucker entstehen könne. Jene Analogie ist also nicht vorhanden.

Forscht man nun den Gründen nach, welche Liebig bestimmt haben, die Zuckersäure als eine mit einem Kohlehydrat gepaarte Säure anzusehen, so sind sie sämmtlich längst

1) Diese Ann. Bd. 105, S. 211.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 113, S. 12*.

3) *Ann. de Chim. et de Phys.* 3. *Ser.*, *T.* 54, *p.* 74.

bekannten Thatsachen entnommen. Obgleich die Zuckersäure sowohl, wie die Weinsäure unter der Einwirkung von erhitztem Kalihydrat in Oxalsäure und Essigsäure zerfällt, so beweist doch der Umstand, dafs beide Säuren in ammoniakalischer Lösung Silber aus Silbersalzen als Metallspiegel auf Glasflächen ausscheiden, dafs diese Säuren nicht als einfach mit Oxalsäure oder mit Weinsäure vereinigte Essigsäure betrachtet werden kann. Dieser von Liebig aufgestellten Behauptung stimme ich vollkommen bei. Anders verhält es sich aber mit dem zweiten Theil der Liebig'schen Ansicht. Weil Oxalsäure leicht aus beiden Säuren entstehen kann, bei Abzug der Formel dieser Säure von denen der Weinsäure und Zuckersäure als Rest aber $C^4 H^4 O^4$ und $C^8 H^8 O^8$ bleibt, und die Oxalsäure nicht die Fähigkeit besitzt Silbersalze als Metallspiegel zu fällen, wohl aber die Weinsäure und Zuckersäure und eben so der Traubenzucker, darum sieht Liebig diese Säuren als mit Oxalsäure oder Weinsäure gepaarte Kohlehydrate an. Man sieht leicht ein, dafs dieser Schlufs sehr gewagt ist, da aufser Traubenzucker eine Menge anderer Körper, namentlich die Aldehyde die Eigenschaft mit der Zuckersäure, Weinsäure und dem Traubenzucker theilen, Silbersalze in ammoniakalischer Lösung so zu zersetzen, dafs sich ein Metallspiegel ausscheidet. Ich glaube, dafs man mit besserem Rechte aldehydartige Bestandtheile in der Zuckersäure und Weinsäure annimmt.

Die neuere Richtung der organischen Chemie begnügt sich nicht mehr, in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale nachzuweisen, sondern sie ist bestrebt, darzuthun, dafs die zusammengesetzten Radicale selbst nach gewissen eigenthümlichen Gesetzen aus andern einfachern Radicalen combinirt seyn können. Es ist gelungen, Verbindungen mancher complicirter zusammengesetzten Radicale aus Verbindungen einfacher zusammengesetzter zu erzeugen. Ich erinnere nur an die Erzeugung von Propionsäure und Essigsäure aus Kohlensäure und Aethyl- und Methylnatrium, welche Wanklyn gelungen ist. Die von mir entdeckten

Oxacetsäuren liefern ebenfalls Belege für die Substitution von Elementen innerhalb eines Radicals durch Radicale.

Am einfachsten werden diese Substitutionen erklärlich wenn man sich der Vorstellungsweise anschliefst, welche J. Wislicenus in seinem Aufsatze »Theorie der gemischten Typen [1])« dargelegt hat. Folgt man dieser Ansicht, so kann man in der Oxalsäure das Radical der Kohlensäure (C^2O^2) annehmen, in welche nicht blofs bei der Verbrennung, sondern auch bei vielen Oxydationen auf nassem Wege die Gesammtmenge ihres Kohlenstoffgehaltes übergeht. Diefs mufs darin aber wenigstens zum Theil in Form des Wasserstofftypus enthalten seyn, weil eben erst durch Oxydation die Kohlensäure daraus gebildet wird. Deshalb glaube ich für die Oxalsäure die rationelle Formel

$$\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ \left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \end{matrix}\right\} \\ \left.\begin{matrix} \\ H \end{matrix}\right\} O^2$$

annehmen zu dürfen. Sie ist darnach eine dem Wassertypus angehörende Verbindung, in der ein Atom Wasserstoff durch ein einatomiges Radical vertreten ist, das aus dem zweiatomigen Carbonyl besteht, verbunden mit einem unvollkommenen Molecül, das aus dem in den einfachen Wassertypus getretenen Carbonyl gebildet ist. Der typische Wasserstoff sowohl des Haupttypus, wie des unvollkommenen Molecüls kann durch Metall vertreten werden; daher die Zweibasicität der Oxalsäure. Das Radical selbst ist ein unvollkommenes Aceton der Kohlensäure, der Wirkungswerth des zweiatomigen Carbonyls ist durch seine Combination mit dem in den einfachen Wassertypus getretenen Carbonyls auf die Hälfte reducirt, das combinirte Radical der Oxalsäure also zu einem einatomigen geworden, welches in den einfachen Wassertypus eintretend ein existenzfähiges, vollkommenes Molecül erzeugt.

Das Radical der Oxalsäure ist kein unvollkommener Aldehyd, sondern ein unvollkommenes Aceton. Eben so

1) Zeitschrift f. d. gesammten Naturwissenschaften Bd. 14, S. 96.

wenig wie dieses erzeugt die Oxalsäure in ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel.

Die Umwandlung der Oxalsäure durch Hitze erklärt sich leicht, wenn man das Radical der Ameisensäure ebenfalls als ein unvollkommenes Molecül, bestehend aus Carbonyl und Wasserstoff $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}$ betrachtet. Das aufserhalb des unvollkommenen Molecüls in der Oxalsäure befindliche Carbonyl bildet mit dem typischen Sauerstoff Kohlensäure, während das unvollkommene Molecül $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$ den typischen Wasserstoff an sich reifst und so Ameisensäure $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}O^2$ bildet.

Ist die Zusammensetzung der Oxalsäure durch obige Formel auszudrücken, so gehört **Debus's** Glyoxylsäure die Formel $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C^2O^2\\ \left.\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}\\H\end{matrix}\right\}O^2$ an.

Die Weinsäure liefert durch oxydirende Mittel Oxalsäure und schliefslich ebenfalls Kohlensäure, durch Schmelzen mit Kalihydrat Oxalsäure und Essigsäure. In ihr kann man daher das Radical Carbonyl aber auch das Radical der Oxalsäure präexistirend annehmen. Ich halte deshalb die folgende Formel für die rationelle der Weinsäure:

$$\left.\begin{matrix}\left(\left.\begin{matrix}C^2O^2\\ \left.\begin{matrix}C^2O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}C^2O^2\\ \left.\begin{matrix}C^2H^2\\H\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}\right)\\ H \qquad\qquad H\end{matrix}\right\}O^4.$$

Der erste Theil der Radicalformel liefert bei dem Schmelzen der Säure mit Kalihydrat Oxalsäure, der zweite Essigsäure, indem $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\ \left.\begin{matrix}C^2H^2\\H\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\}$ in $\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}$, durch welche Formel ich das Radical der Essigsäure ausdrücke, übergeht. Das Radical der Weinsäure ist danach ein aus zwei einatomigen Radicalen *gepaartes*. Ich brauche hier das Wort ge-

paartes Radical in einem ähnlichen Sinne wie Gerhardt [1]). Namentlich seine »durch Addition gepaarten Radicale« stehen dem, was ich kurzweg gepaartes Radical nenne, sehr nahe. Doch suche ich den Begriff noch schärfer zu fassen, als Gerhardt. Die gepaarten Radicale stehen den unvollkommenen Molecülen diametral gegenüber. Während diese durch Vereinigung von zwei Radicalen (oder Elementen) von verschiedenem Wirkungswerth gebildet sind, die in irgend einen, so vielfachen Typus eintreten, als der Wirkungswerth des weniger werthigen Radicals beträgt, wodurch eine Combination zu Stande kommt, deren Wirkungswerth gleich der *Differenz* der Wirkungswerthe der beiden Radicale ist, entstehen die gepaarten Radicale durch einfache Combination (Paarung) von Radicalen so zwar, dafs der Wirkungswerth der Combination gleich ist der *Summe* der Wirkungswerthe der einzelnen Radicale. Die beiden Radicale, welche man in der Weinsäure gepaart annehmen kann, sind das der Oxalsäure und ein Radical, welches dem der Glycolsäure sehr nahe steht und dem der Essigsäure gleich zusammengesetzt ist. Von letzterem unterscheidet es sich dadurch, dafs es, wie das Radical der Oxalsäure, noch ein Atom Wasserstoff enthält, das leicht durch Metall ersetzt werden kann. Ich werde weiter unten den Beweis liefern, dafs diefs wirklich der Eall ist. Von ersterem differirt es durch einen Mindergehalt von 2 Atomen Sauerstoff. Während nämlich das Radical der Glycolsäure durch $\left.\begin{matrix} C^2O^2 \\ \left.\begin{matrix}C^2H^2\\H\end{matrix}\right\}O^2\end{matrix}\right\}$ ausgedrückt werden kann, also das in den einfachen Wassertypus eingetretene Radical des Methylglycols enthält, findet sich dieses Radical in dem zweiten Bestandtheil des Weinsäureradicals als unvollkommener Aldehyd $\left.\begin{matrix}C^2H^2\\H\end{matrix}\right\}$. Diesen zweiten Theil des Weinsäureradicals möchte ich deshalb der Kürze halber mit dem Namen *Glycolaldyl* bezeichnen.

1) Gerhardt Lehrbuch der org. Chem. Bd. 4, S. 643*.

Bei der Oxydation der Weinsäure bilden sich in der That Producte, die einer solchen Combination entsprechen, namentlich Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlensäure. Offenbar wird das Glycolaldyl durch oxydirende Mittel zuerst angegriffen. Dabei geht es höchst wahrscheinlieh zunächst in das Radical Glycolyl und dann dieses, wie das von Sokoloff und Strecker nachgewiesen ist, in Oxalyl über.

Die Bildung der Ameisensäure bei Oxydation der Weinsäure läfst sich wohl durch die Annahme erklären, dafs bei dem allmählichen Uebergang des Glycolaldyls in Oxalyl ein Theil desselben mit Zuziehung eines Theils des typischen Sauer- und Wasserstoffs in Kohlensäure und Ameisensäure übergeht.

Da die Oxalsäure aus ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel ausscheidet, so mufs diese der Weinsäure eigenthümliche Reaction durch das zweite darin enthaltene Radical, das Glycolaldyl bedingt seyn, von dem man, weil es einen unvollkommenen Aldehyd enthält, *a priori* vermuthen mufs, dafs es diese Eigenschaft besitzt. In der That reducirt schon die Glycolsäure ammoniakalische Silberlösung sehr leicht, ja so leicht, dafs wenn man neutrale Lösungen eines glycolsauren und reinen Silbersalzes mischt, die Mischung auf Zusatz nur eines Tropfens Ammoniak sofort gelb wird. Erhitzt man die Mischung zum Kochen, so wird sie schnell schwarz und ein Spiegel von metallischem Silber setzt sich auf der Glaswand ab, der sich von dem durch Weinsäure erzeugten nur durch dunklere Farbe unterscheidet, die offenbar einzig und allein durch die gröfsere Schnelligkeit der Reduction des Silbers bedingt ist. Danach ist es nicht zu verwundern, dafs Verbindungen des Glycolaldyls diese Reduction bedingen. Das Glycolyl verhält sich zum Glycolaldyl, wie das Oxalyl zum Glyoxyl. Die Glyoxylsäure bildet mit ammoniakalischer Silberlösung einen Spiegel, die Oxalsäure nicht. In der Essigsäure, deren Radical, wie schon gesagt, dem Glycolal-

dyl gleich zusammengesetzt ist, ist entschieden das Radical Methyl enthalten, wie der schöne Versuch von Wanklyn[1]) beweist, dessen ich schon weiter oben Erwähnung gethan habe. Ihr Radical ist ein unvollkommenes Aceton; sie scheidet daher auch aus ammoniakalischer Silberlösung keinen Silberspiegel ab.

Die Zuckersäure betrachte ich nun als eine Verbindung, in der ebenfalls die Radicale Oxalyl und Glycolaldyl mit einander gepaart sind, nur in einem andern Verhältnifs als in der Weinsäure. Während diese von jedem derselben ein Aequivalent enthält, sind in dem Saccharyl zwei Aequivalente Glycolaldyl mit einem Aequivalent Oxalyl gepaart.

Die Zuckersäure hat daher folgende rationelle Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{c}\left(\left.\begin{array}{l}C^2O^2\\ \left.\begin{array}{r}C^2O^2\\ H\end{array}\right\}O^2\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r}C^2O^2\\ C^2H^2\\ H\end{array}\right\} + \left.\begin{array}{r}C^2O^2\\ C^2H^2\\ H\end{array}\right\}\right)\\ H \qquad\qquad H \qquad\qquad H\end{array}\right\}O^6.$$

Für diese Formel sprechen die Eigenschaften der Zuckersäure und ihre Verbindungen, die in jeder Hinsicht denen der Weinsäure so aufserordentlich ähnlich sind. Ihre Zersetzungsweisen stehen, so weit sie bekannt sind, damit ebenfalls in Uebereinstimmung. Denn die Producte ihrer Oxydation sind ebenfalls Oxalsäure und Kohlensäure und unter Umständen auch Essigsäure. Ob dabei auch Ameisensäure entsteht, ist noch nicht dargethan aber höchst wahrscheinlich. Die Zuckersäure reducirt Silber in ammoniakalischer Lösung wie die Weinsäure. Besonders spricht aber für diese Formel die Zusammensetzung des basischen Bleisalzes der Zuckersäure, von dem weiter oben die Rede war. Ungeachtet die Zuckersäure sechs durch Blei vertretbare Atome Wasserstoff enthält, so ist ihr Radical doch nur ein dreiatomiges und in diesem Sinne dürfen wir die Zuckersäure eine dreiatomige Säure nennen. Der Umstand aber, dafs das Radical selbst mehrere unvollkommene Molecüle enthält, welche in Summa noch drei andere, durch Elemente

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 111, S. 234.*

oder Radicale vertretbare Atome Wasserstoff enthalten, erklärt es, dafs die Zuckersäure bei Bildung des Bleisalzes sechs Atome Wasserstoff gegen sechs Atome Blei austauschen kann.

Um diese Ansicht von der Constitution der Zucker- und Weinsäure ferner zu bestätigen, habe ich einige Versuche angestellt, die in dem Folgenden beschrieben werden sollen.

Wenn die Zuckersäure, dem Versuche, wie obiger Formel gemäfs, sechs Atome Wasserstoff gegen Blei austauschen kann, so mufs die Weinsäure ihrer Formel gemäfs vier Atome Wasserstoff auswechseln können. Diese aus der Theorie gezogene Folgerung hat sich durch den Versuch vollkommen bestätigt.

Zur Darstellung eines vieratomigen weinsauren Bleioxyds wendete ich die Methode an, welche mir zur Darstellung des sechsatomigen zuckersauren Salzes gedient hatte. Zwei Grammen reiner Weinsäure wurden in heifsem Wasser gelöst, mit Ammoniak nahezu neutralisirt und die kochende Lösung in eine kochende, klare Lösung überschüssigen basisch essigsauren Bleioxyds einfiltrirt. Es bildete sich ein schneeweifser, ziemlich schwer zu Boden sinkender Niederschlag, der $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht und zuerst durch Decanthiren, zuletzt auf dem Filtrum mit ausgekochtem Wasser vollständig ausgewaschen wurde. Ungeachtet des beim Decanthiren nicht vermeidlichen bedeutenden Verlustes betrug das Gewicht des getrockneten Niederschlags fast 6,5 Grm. Wäre das Salz das zweiatomige Bleisalz gewesen, so hätten höchstens 4,73 Grm. erhalten werden dürfen; 2 Grm. Weinsäure können aber 7,47 Grm. des vieratomigen Salzes erzeugen. Das Salz enthielt nur eine Spur Kohlensäure.

Bei der Analyse des schneeweifsen Bleisalzes, das im äufseren Ansehen vollkommen dem ebenso gewonnenen zuckersauren Salze glich, und welches bei 110° C. leicht und schnell getrocknet werden konnte, erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,8147 Grm. desselben lieferten 0,5564 Grm. Blei-

oxyd und 0,0868 Grm. Blei, entsprechend 0,6499 Grm. oder 79,77 Proc. Bleioxyd.

II. 0,9830 Grm. lieferten 0,3082 Grm. Kohlensäure und 0,0388 Grm. Wasser. Im Schiffchen blieben 0,7273 Grm. Bleioxyd und 0,0533 Grm. Blei. Diefs entspricht 0,08405 oder 8,55 Proc. Kohlenstoff, 0,00431 oder 0,44 Proc. Wasserstoff und 0,7847 Grm. oder 79,83 Proc. Blei.

III. 1,0337 Grm. gaben 0,3229 Grm. Kohlensäure, 0,0376 Grm. Wasser und im Schiffchen blieben 0,8172 Grm. Bleioxyd und 0,0067 Grm. Blei. Hiernach besteht das Salz aus 0,08806 Grm. oder 8,52 Proc. Kohlenstoff, 0,00418 Grm. oder 0,40 Proc. Wasserstoff und 0,8244 Grm. oder 79,75 Proc. Bleioxyd.

Dieses weinsaure Bleioxyd hat also folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	berechnet	
Kohlenstoff	—	8,55	8,52	8,57	8 C
Wasserstoff	—	0,44	0,40	0,36	2 H
Sauerstoff	—	11,18	11,33	11,43	8 O
Bleioxyd	79,77	79,83	79,75	79,64	4 PbO
		100	100	100	

Seine empirische Formel ist $C^8 H^2 Pb^4 O^{12}$. Dafs es kein basisch essigsaures Salz enthält, geht schon aus dem Umstande hervor, dafs in diesem Falle sein Wasserstoffgehalt im Verhältnifs zum Kohlenstoff bedeutend gröfser hätte seyn müssen. Wollte man annehmen, es bestände aus einem Gemenge von neutralem weinsauren Bleioxyd mit basisch essigsaurem Bleioxyd, so würde dadurch zwar der hohe Gehalt des Salzes an Bleioxyd, aber nicht der geringe an Wasserstoff erklärbar seyn. Zwar soll nach Geiger [1]) und Bolle [2]) jedesmal bei Fällung von neutralem weinsaurem Kali mit essigsaurem Bleioxyd jenes basische Salz mit niederfallen. Allein es entsteht freie Essigsäure. Wie kann aber basisch essigsaures Bleioxyd gleichzeitig mit freier Essigsäure in dieser Flüssigkeit erzeugt

1) Buchner, Repert f. d. Pharm. Bd. 9 (1820) S. 176.*
2) Brandes, Archiv des Apothekervereins etc. 1827. Bd. 20, S. 1.*

werden? Diefs kann nur dann der Fall seyn, wenn dieses basische Salz eine chemische Verbindung mit dem weinsauren Bleioxyd eingeht. Nach den Analysen der verschiedenen Niederschläge sind sie aber nicht von constanter Zusammensetzung. Auch hat nur Geiger die Gegenwart der Essigsäure in dem Niederschlage entscheidend nachgewiesen. Er hat aber mit Pfunden Substanz operirt. Die Annahme ist daher wohl nicht zu verwerfen, seinem Bleisalz möge in Folge unvollkommenen Waschens noch essigsaures Bleioxyd beigemengt gewesen seyn. Ich glaube daher die Behauptung aufstellen zu dürfen, dafs eine Abscheidung von basisch essigsaurem Bleioxyd unter den angeführten Umständen nicht stattfindet.

Enthält nun dieses Bleisalz keine Essigsäure, so fragt sich, ob die Weinsäure darin noch unzersetzt enthalten ist. Leitet man durch Wasser, in welchem es aufgeschlämmt ist, Schwefelwasserstoff, so reagirt die von dem gebildeten Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit stark sauer. Sättigt man sie zur Hälfte mit kohlensaurem Kali, so scheidet sich ein schwer lösliches Salz ab, welches vollkommen die Eigenschaften des sauren weinsauren Kalis besitzt. Ich habe die Identität dieses Körpers mit dem gewöhnlichen sauren weinsauren Kali auch durch die Analyse nachgewiesen.

Die lufttrockne Substanz verlor durch Trocknen bei 110° C. nur wenige Milligramme an Gewicht. 0,3057 Grm. hinterliefsen beim Glühen 0,1117 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 0,0761 Grm. oder 24,91 Proc. Kali. Der Weinstein enthält 25,0 Proc. Kali.

Endlich hat der Versuch gelehrt, dafs die wässerige Lösung der aus dem vierbasischen Bleisalz wieder erhaltenen Weinsäure die Polarisationsebene nach rechts dreht.

Die Resultate obiger Analysen sind nicht anders erklärlich, als durch die Annahme, dafs die Weinsäure vier durch Metalle vertretbare Aequivalente Wasserstoff enthält und die aus der oben entwickelten Ansicht von der rationellen Zusammensetzung der Weinsäure erschlossene Existenz eines vieratomigen weinsauren Bleioxyds hat sich

durch den Versuch vollkommen bestätigt. Dieser Versuch ist daher eine wichtige Stütze jener Ansicht.

Hat die Untersuchung des vierbasischen Bleisalzes der Weinsäure und des sechsbasischen der Zuckersäure ein neues Licht auf die Constitution dieser Säuren geworfen, so ist, wenn man noch andere organische Säuren in gleicher Weise in überbasische Salze überzuführen versuchen wird, ein Gleiches auch für diese zu erwarten. Eine Untersuchung in dieser Richtung ist in meinem Laboratorium bereits begonnen.

Ein anderer Versuch gründete sich auf folgende Betrachtung. Steht wirklich die Zuckersäure zur Weinsäure in solchem Verhältnifs, wie die oben aufgestellten Formeln andeuten, so ist zu vermuthen, dafs zwar das letzte Product der Zersetzung der Zuckersäure durch Salpetersäure vor ihrer Auflösung in unorganische Stoffe Oxalsäure ist, dafs aber die Weinsäure als Zwischenproduct auftreten könne. Oxydirt sich nur das eine Atom Glycolaldyl, und verschwindet mit ihm HO^2 aus der Verbindung, mit dem man es in der Zuckersäure verbunden betrachten kann, so kann Weinsäure entstehen. Man sieht leicht ein, wie die Bildung der Weinsäure auf diesem Wege die aufgestellte Ansicht von der Constitution der Wein- und Zuckersäure bestätigen würde.

Um hierüber zu entscheiden, löste ich 20 Grm. sauren zuckersauren Ammoniaks in kochendem Wasser und setzte 40 Grm. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2 hinzu. Die Mischung kochte ich in einem Kolben gelinde so lange, bis die Flüssigkeit nur noch ein geringes Volum besafs und syrupartig geworden war. Nun verdünnte und sättigte ich sie mit kohlensaurem Kali und setzte Essigsäure hinzu. Dabei schied sich eine reichliche Menge von Krystallen aus, welche alle Eigenschaften des sauren zuckersauren Kalis besafsen. Saures weinsaures Kali konnte darin nicht gefunden werden.

Im Falle nur eine geringe Menge Weinsäure gebildet worden wäre, konnte die ganze Menge derselben in der

Mutterlauge enthalten seyn, deren Menge ziemlich bedeutend war, da sich darin ziemlich viel Salpeter befand. Um diefs zu prüfen, neutralisirte ich dieselbe nahezu mit kohlensaurem Natron und versetzte sie, während sie im Kochen begriffen war, mit basisch essigsaurem Bleioxyd. Der erhaltene Niederschlag, der nun frei von Salpetersäure war, wurde gewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit zur Hälfte mit kohlensaurem Kali gesättigt. Die auf ein geringes Volum gebrachte Flüssigkeit setzte dunkelbraun gefärbte kleine Krystalle ab, die von der geringen Mutterlauge nach Möglichkeit getrennt und mit Hülfe von Thierkohle umkrystallisirt wurden. Beim langsamen Erkalten der concentrirten Lösung setzten sich lange nadelförmige neben kleinen körnigen Krystallen ab. Letztere wurden möglichst von ersteren gesondert, und nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Nun schieden sie sich vollkommen farblos aus, und erschienen unter dem Mikroskop durchaus wie auf dieselbe Weise erzeugte Weinsteinkrystalle. Bei der Analyse der geringen Menge des gewonnenen reinen Salzes zeigte sich, dafs es bei 100° C. nicht an Gewicht verlor, und dafs sein Kaligehalt dem des sauren weinsauren Kalis vollkommen entsprach.

0,1474 Grm. desselben hinterliefsen beim Glühen 0,0548 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 0,03737 Grm. oder 25,35 Proc. Kali. Das saure weinsaure Kali enthält 25 Proc. Kali, das saure zuckersaure nur 19 Proc.

Die Thatsache, dafs die Zuckersäure durch anhaltende Einwirkung von Salpetersäure in Weinsäure übergeführt werden kann, bestätigt ebenfalls die theoretische Ansicht, welche ich über die Constitution dieser Säuren weiter oben aufgestellt habe. Sie kann aber nicht zur Bestätigung der Ansicht von Liebig dienen, die Zuckersäure sey ein Glucosid, weil nur eine oxydirende Säure, die Salpetersäure, nicht aber Schwefelsäure die Umwandlung derselben in Weinsäure und Oxalsäure veranlassen kann. Dagegen scheint diese Thatsache die Behauptung von Liebig zu bestätigen,

dafs die bei seinen Versuchen aus Milchzucker durch Salpetersäure erzeugte Weinsäure durch Oxydation der Zuckersäure entstanden sey. Gewifs darf man nicht zweifeln, da durch Liebig nachgewiesen ist, dafs durch Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker auch etwas Zuckersäure entsteht, dafs diese gleichzeitig durch die Salpetersäure in Weinsäure übergeführt werden kann. Allein Liebig selbst ist es nicht gelungen, bei Einwirkung von Salpetersäure auf selbst mehrere hundert Grm. Traubenzucker die Bildung von Weinsäure zu beobachten, obgleich wie ich früher nachgewiesen habe, bei diesem Procefs unter günstigen Umständen so viel Zuckersäure entsteht, dafs aus 100 Theilen Zucker 10,9 Theile chemisch reinen sauren zuckersauren Kalis gewonnen werden können. Aufserdem aber habe ich noch eine Thatsache zu erwähnen, die beweist, dafs jedenfalls nur ein kleiner, wahrscheinlich ein sehr kleiner Theil der aus Milchzucker erzeugten Weinsäure aus vorher gebildeter Zuckersäure stammt.

Bei jenem Zersetzungsprocefs des Milchzuckers bildet sich nämlich eine sehr grofse Menge Schleimsäure und nur eine sehr geringe Menge Zuckersäure. Erstere wird aber wie letztere unter dem Einflufs der Salpetersäure zu Weinsäure oxydirt, wie folgende Versuche beweisen.

Als ich 20 Grm. Schleimsäure mit Salpetersäure von dem spec. Gewicht 1,2 gemischt in einem Kölbchen 20 Stunden so schwach erhitzt hatte, dafs nur eine langsame Gasentwickelung und ein nur schwaches Aufschäumen stattfand, hinterblieb noch eine bedeutende Menge der Säure unangegriffen. Die zuletzt im Wasserbade zur Trockne gebrachte Masse wurde in Wasser gelöst, wobei noch eine kleine Menge Schleimsäure ungelöst blieb. Die Hälfte der filtrirten Flüssigkeit, welche, mit Chlorcalcium und Ammoniak versetzt, einen bedeutenden Niederschlag gab, von dem ein wesentlicher Theil durch Essigsäure aufgelöst wurde, die also neben Oxalsäure noch eine andere, mit Kalk eine in ammoniakalischer Flüssigkeit nicht lösliche Verbindung gebende Säure enthalten mufste, übersättigte ich wegen der

etwa noch vorhandenen Salpetersäure etwas mit kohlensaurem Kali, wobei sie sich etwas bräunte, fügte die andere Hälfte hinzu, dampfte die Lösung auf ein geringes Volum ein und versetzte sie mit soviel Essigsäure, dafs sie nach dem Erkalten schwach danach roch. Schon beim Eindampfen, noch mehr auf Zusatz von Essigsäure schied sich ein fester Körper aus, der von der braunen Mutterlauge getrennt, geprefst, und aus der wässerigen Lösung umkrystallisirt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren war er vollkommen farblos. Die gewonnene Menge des reinen Salzes war aber nur sehr gering. Beim Glühen hinterliefs er fast genau so viel kohlensaures Kali, wie das saure weinsaure Kali.

0,105 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes hinterliefsen 0,0381 Grm. kohlensauren Kalis, entsprechend 0,02598 Grm. oder 24,74 Proc. Kali. Der Weinstein enthält 25 Proc. Kali.

Um mich nun vollkommen zu überzeugen, dafs das erhaltene Salz Weinstein war, wiederholte ich den vorigen Versuch noch einmal. In der Meinung aber, durch das anhaltende Kochen der Schleimsäure mit Salpetersäure möchte die gebildete Weinsäure immer wieder zum gröfsten Theile zersetzt worden seyn, erhitzte ich das Gemisch immer nur wenige Stunden, dampfte es dann im Wasserbade zur Trockne ein, und zog den Rückstand mit Wasser aus. Diese Operation wiederholte ich nun viele Male und dampfte endlich die erhaltenen wässerigen Lösungen noch einmal zur Trockne ein. Den erhaltenen Rückstand löste ich in wenig kalten Wassers zur Abscheidung eines Rests von Schleimsäure, filtrirte die Lösung, und benutzte einen kleinen Theil des Filtrats zur Prüfung auf Oxalsäure. Es fand sich darin nur eine Spur von dieser Säure. Die übrige Menge wurde nicht vollkommen mit kohlensaurem Kali gesättigt, bis zu einem geringen Volum verdunstet und nun Essigsäure hinzugefügt. Es schied sich nun eine reichliche Menge kleiner schwer löslicher Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren mit Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt wurden. Si

besafsen alle Eigenschaften der Weinsteinkrystalle. Bei der Analyse lieferten sie folgende Zahlen:

I. 0,1616 Grm. hinterliefsen 0,0592 Grm. kohlensauren Kalis entsprechend 0,04037 Grm. oder 24,98 Proc. Kali.

II. 0,2166 Grm. lieferten 0,1521 Grm. Kohlensäure, 0,0543 Grm. Wasser und im Schiffchen blieb ein vollkommen schwarz gefärbtes Gemisch von kohlensaurem Kali und Kohle zurück, das trotz andauernden Glühens im Sauerstoff sich nicht weifs brennen wollte und das schliefslich 0,0867 Grm. wog. Beim Auflösen des kohlensauren Kalis blieben 0,0065 Grm. Kohle zurück. Hiernach enthält das Salz 0,05494 Grm. oder 25,37 Proc. Kohlenstoff, 0,00603 Grm. oder 2,78 Proc. Wasserstoff und 0,05468 Grm. oder 25,24 Proc. Kali.

	gefunden I.	gefunden II.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	25,37	25,53	8 C
Wasserstoff	—	2,78	2,66	5 H
Sauerstoff	—	46,61	46,81	11 O
Kali	24,98	25,24	25,00	1 KO
		100.	100.	

Diese Zusammenstellung der Resultate zeigt, dafs auch die Zusammensetzung des Salzes vollkommen mit der des Weinsteins übereinstimmt.

Nach diesen Untersuchungen ist also zwar das erste Hauptproduct der Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker Schleimsäure. Allein daraus bildet sich dann durch weitere Oxydation Weinsäure, und endlich Oxalsäure. Ein ganz ähnlicher Zersetzungsprocefs findet statt, wenn an Stelle des Milchzuckers Traubenzucker angewendet wird, nur mit dem einzigen Unterschiede, dafs das erste Zersetzungsproduct nicht Schleimsäure, sondern die ihr isomere Zuckersäure ist. Die ferneren Oxydationsproducte sind dieselben. Tritt bei der Oxydation des Milchzuckers auch Zuckersäure auf, so beruht diefs darauf, dafs die Salpetersäure abgesehen von ihrer oxydirenden Wirkung, auch noch als Säure wirken kann. Säuren wandeln nämlich den Milchzucker

langsam in andere Zuckerarten (Traubenzucker?) um. Zwar lehren die Versuche von Dubrunfaut [1]) und Pasteur [2]), dafs das Product der Einwirkung von Säuren auf Milchzucker bei Behandlung mit Salpetersäure immer noch Schleimsäure liefert. Andererseits lehren sie aber auch, dafs jenes Product je nach der Behandlungsweise verschiedene Eigenschaften haben kann, und liefern keineswegs den Beweis, dafs Salpetersäure daraus neben Schleimsäure nicht auch wesentliche Mengen Zuckersäure erzeuge. Man darf daher wohl annehmen, dafs indem die Salpetersäure einen grofsen Theil Milchzucker zu Schleimsäure oxydirt, sie einen anderen kleinen in Zuckerarten umwandelt, welche durch Salpetersäure zunächst in Zuckersäure übergehen. Die gleichzeitige Bildung der Schleimsäure und Zuckersäure bei Einwirkung der Salpetersäure auf Milchzucker erklärt sich hierdurch höchst einfach.

X. *Bestimmung der Schwingungsrichtung des Lichtäthers durch die Polarisation des gebeugten Lichtes; von L. Lorenz.*

Die Frage, ob die Schwingungen des Lichtäthers senkrecht gegen die Polarisationsebene oder in derselben liegen, ist trotz ihrer grofsen theoretischen Bedeutung bekanntlich noch nicht entschieden. Hält man die verschiedenen Gründe zusammen, die für die eine oder die andere Annahme sprechen, so wird man nur zwei von diesen eine wesentliche Bedeutung für die Entscheidung der Frage beilegen können. Die Versuche Jamin's über die Reflexion des Lichtes von

1) *Compt. rend. T.* 42 (1856) *p.* 228.
2) *Compt. rend. T.* 42 (1856) *p.* 347.

durchsichtigen Körpern und die Polarisation des gebeugten Lichtes.

Die ersteren Versuche sind bisher nur durch die Annahme, die Schwingungen seyen senkrecht gegen die Polarisationsebene, erklärt worden. Allein der Beweis ist nicht entscheidend, weil bisher die Hypothese einer *plötzlichen* Aenderung des Brechungsverhältnisses an der Gränze der beiden Mittel allen Berechnungen zu Grunde gelegt worden ist, während man, wie ich in einer Abhandlung über die Reflexion des Lichtes beweisen werde [1]), die Jamin'schen Versuche durch die Fresnel'schen Formeln für die Reflexion und Refraction des Lichtes allein vollständig erklären kann, angenommen, daſs diese Formeln für eine unendlich kleine Veränderung des Brechungsverhältnisses gültig seyen, und daſs ein allmählicher Uebergang beider Mittel stattfinde.

Es fragt sich nun, ob die Fresnel'schen Formeln für eine unendlich kleine Veränderung des Brechungsverhältnisses wirklich genau gültig sind, und ob sich die Formeln aus beiden Voraussetzungen über die Lage der Schwingungsrichtung entnehmen lassen, zwei Fragen, die ich in einer dritten Abhandlung beantworten werde.

Die Drehung der Polarisationsebene des Lichts durch Beugung führt uns einen anderen Weg zur Bestimmung der Schwingungsrichtung. Stokes hat vor mehreren Jahren den mathematischen Beweis dafür geliefert, daſs die Polarisationsebene des polarisirten Lichts durch Beugung gedreht wird. Man hat aber mit Recht einige Zweifel gegen die Richtigkeit seiner Resultate gehegt, weil er das Problem der Diffraction nur unvollständig gelöst hat, und ich habe deshalb gesucht durch andere Methoden, für welche ich in der Elasticitätslehre überhaupt die gröſste Anwendung gefunden habe, die vollständige Lösung des Problems herbeizuführen.

Wenn eine Wellenbewegung eine Oeffnung in einer festen Ebene durchdringt, werden Wellen zu beiden Seiten der Ebene von der Oeffnung ausgehen. Die Bewegung in der Ebene der Oeffnung ist nicht bekannt, wogegen sie dadurch

1) Im nächsten Hefte.

bestimmt ist, dafs die Summe der Componenten der einfallenden und der reflectirten Welle den Componenten der durchgelassenen Welle gleich sind, und dafs die normalen und tangentiellen Druckkräfte auf beiden Seiten der Ebene, die mit der Oeffnung zusammenfällt, in jedem Punkte gleich grofs sind. Es seyen die Componenten der einfallenden Welle durch u, v, w, die der durchgelassenen durch u_1, v_1, w_1, und die der reflectirten durch u_2, v_2, w_2 bezeichnet. Ferner falle die Coordinatenebene (y, z) mit der Oeffnung zusammen.

Die erstere Bedingung giebt nun für $x=0$

$$u+u_2-u_1=0,\ v+v_2-v_1=0,\ w+w_2-w_1=0\ . \quad (1),$$

und mit Hülfe dieser Gleichungen erhält man leicht aus der zweiten Bedingung für $x=0$

$$\frac{d(u+u_2-u_1)}{dx}=0,\ \frac{d(v+v_2-v_1)}{dx}=0,\ \frac{d(w+w_2-w_1)}{dx}=0 \quad (2).$$

Sind die einfallenden Wellen Lichtwellen, so ist

$$\frac{du}{dx}+\frac{dv}{dy}+\frac{dw}{dz}=0,$$

und man wird den Gleichungen (1) und (2) genügen durch die Annahme

$$\frac{du_1}{dx}+\frac{dv_1}{dy}+\frac{dw_1}{dz}=0,\ \frac{du_2}{dx}+\frac{dv_2}{dy}+\frac{dw_2}{dz}=0\ . \quad (3),$$

woraus man ersieht, dafs sich keine Verdichtungswellen bilden werden.

Das Gesetz der Bewegung ist durch die Differentialgleichung

$$\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dz^2}=\frac{1}{w^2}\cdot\frac{d^2}{dt^2}\ .\ .\ .\ .\ (4),$$

die alle Componenten befriedigen müssen, ausgedrückt, indem w die Fortpflanzungsgeschwindigkeit, t die Zeit bedeutet.

Diese Gleichung ist, wie man leicht ersieht, befriedigt durch den Ausdruck

$$\frac{\varphi(wt-r)}{r},$$

wo $r = \sqrt{x^2 + (y-\beta)^2 + (z-\gamma)^2}$, also auch durch

$$\Phi = -\frac{1}{2\pi}\int d\beta \int d\gamma \, \frac{\varphi(wt - r, \beta, \gamma)}{r},$$

welche Function Φ, wenn die Integrationsgränzen sich auf die Gränzen der Oeffnung beziehen, aufserdem die Eigenschaft besitzt, dafs der nach x genommene Differentialcoëfficient derselben gleich $\varphi(wt, y, z)$ wird, wenn x von einem positiven Werthe in Null übergeht und der Punkt $(y\,z)$ sich innerhalb der Oeffnung befindet. Wenn x von einem negativen Werthe in Null übergeht, wird der Werth des Differentialcoëfficienten $-\varphi(wt, y, z)$, und wenn der Punkt $(y\,z)$ sich aufserhalb der Oeffnung befindet, wird er Null für $x = 0$. Durch Differentiation nämlich des Integrals in Bezug auf x, geht $x = 0$ als Factor ein, wodurch alle Elemente des Integrals verschwinden, die nicht zugleich $r = 0$, das heifst $y = \beta$, $z = \gamma$ geben. Also erhält man, wenn x positiv ist und der Punkt $(y\,z)$ sich innerhalb der Gränzen des Integrals befindet:

$$\left[\frac{d\Phi}{dx}\right]^{x=0} = \left[\frac{1}{2\pi}\int d\beta \int d\gamma \, \frac{x}{r^3}\right]^{x=0} \varphi(wt, y, z) = \varphi(wt, y, z),$$

und für x negativ

$$\left[\frac{d\Phi}{dx}\right]^{x=0} = -\varphi(wt, y, z).$$

Führen wir nun auch andere Functionen ein Ψ, X, Φ_1, Ψ_1, X_1, die in derselben Weise von den respectiven Functionen ψ, χ, φ_1, ψ_1, χ_1 abhängig sind, wie Φ von φ, und setzen wir

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= \Phi + \frac{d\Phi_1}{dx} - \frac{d(F+F_1)}{dx} \\ v_1 &= \Psi + \frac{d\Psi_1}{dx} - \frac{d(F+F_1)}{dy} \\ w_1 &= X + \frac{dX_1}{dx} - \frac{d(F+F_1)}{dz} \end{aligned}\right\} \quad . \quad . \quad . \quad (5),$$

indem die Functionen F und F_1 so gewählt sind, dafs

$$\frac{du_1}{dx} + \frac{dv_1}{dy} + \frac{dw_1}{dz}$$

gleich Null wird, also

$$\left.\begin{aligned} \Delta^2 F &= \frac{d}{dx}\left[\Phi + \frac{d\Psi_1}{dy} + \frac{dX_1}{dz}\right] \\ \Delta^2 F_1 &= \frac{d^2\Phi_1}{dx^2} + \frac{d\Psi}{dy} + \frac{dX}{dz} \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \quad (6).$$

Den Componenten u_2, v_2, w_2 der reflectirten Welle geben wir *dieselben Werthe* wie u_1, v_1, w_1, nur ist zu bemerken, dafs in den ersteren x immer negativ, in den letzteren positiv ist.

Nehmen wir an, was nachher bewiesen werden kann, dafs man habe

$$[F]^{x=0} = 0 \text{ und } \left[\frac{dF_1}{dx}\right]^{x=0} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (7),$$

so erhalten wir mittelst (1) für $x = 0$

$$\left.\begin{aligned} u + u_2 - u_1 &= u - 2\varphi_1(wt, y, z) = 0 \\ v + v_2 - v_1 &= v - 2\psi_1(wt, y, z) = 0 \\ w + w_2 - w_1 &= w - 2\chi_1(wt, y, z) = 0 \end{aligned}\right\} \quad . \; . \quad (8)$$

und mittelst (2) für $x = 0$

$$\left.\begin{aligned} \frac{d(u + u_2 - u_1)}{dx} &= \frac{du}{dx} - 2\varphi(wt, y, z) = 0 \\ \frac{d(v + v_2 - v_1)}{dx} &= \frac{dv}{dx} - 2\psi(wt, y, z) = 0 \\ \frac{d(w + w_2 - w_1)}{dx} &= \frac{dw}{dx} - 2\chi(wt, y, z) = 0 \end{aligned}\right\} \quad . \; . \quad (9).$$

Alle Bedingungen sind hierdurch erfüllt, und die Functionen φ, φ_1, ψ u. s. w. bestimmt. Man wird nun auch ohne Schwierigkeit die Richtigkeit der Gleichungen (7) beweisen können.

Das Problem der Diffraction ist also vollständig durch die Gleichungen (5), (6), (8) und (9) gelöst. Gehen wir nun zu dem besonderen Falle über, dafs die einfallende Lichtwelle eine ebene sey, so sind die Componenten durch die folgenden Gleichungen bestimmt:

$$u = \xi C, \quad v = \eta C, \quad w = \zeta C,$$

indem

$$C = \cos k(wt - ax - by - cz)$$

$$a\xi + b\eta + c\zeta = 0, \quad a^2 + b^2 + c^2 = 1.$$

Ferner suchen wir nur die Bewegung in einem Punkte, der in sehr grofsem Abstande hinter der Oeffnung des Schirmes liegt, zu bestimmen. Wir nehmen also r sehr grofs an, und indem wir durch ϱ den Abstand des betrachteten Punktes vom Anfangspunkte der Coordinaten bezeichnen, setzen wir

$$r=\sqrt{x^2+(y-\beta)^2+(z-\gamma)^2}=\varrho-m\beta-n\gamma,$$

indem

$$\varrho=\sqrt{x^2+y^2+z^2},\quad m=\frac{y}{\varrho},\quad n=\frac{z}{\varrho}.$$

Ferner wird $l^2+m^2+n^2=1$ gesetzt, indem l, m, n die Cosinus der Winkel sind, die der gebeugte Strahl mit den Coordinatenaxen bildet. Man findet nun wegen (9)

$$\varphi(wt,y,z)=\tfrac{1}{2}ak\xi\sin k(wt-by-cz),$$

und dadurch

$$\Phi=\tfrac{1}{2}ak\xi S,$$

wo

$$S=-\frac{1}{2\pi\varrho}\int d\beta\int d\gamma\sin k[wt-\varrho+(m-b)\beta+(n-c)\gamma].$$

Sucht man auf diese Weise die Werthe der verschiedenen Functionen, die in (5) eingehen, so ergiebt sich

$$\begin{aligned}u_1&=\tfrac{1}{2}k(a+l)[\xi-l(l\xi+m\eta+n\zeta)]S\\v_1&=\tfrac{1}{2}k(a+l)[\eta-m(l\xi+m\eta+n\zeta)]S\\w_1&=\tfrac{1}{2}k(a+l)[\zeta-n(l\xi+m\eta+n\zeta)]S.\end{aligned}$$

Diese Ausdrücke gelten auch für die von der Oeffnung reflectirten Welle, hier ist aber l negativ. Für einen Punkt in der dem einfallenden Strahle entgegengesetzten Richtung ist zum Beispiel $a+l=0$, also sind alle Componenten der Bewegung hier gleich Null.

Stokes ist zu demselben Resultate gekommen, obschon er die reflectirte Welle nicht berücksichtigt und das Problem nicht vollständig gelöst hat. Legt man eine Ebene durch den einfallenden und den gebeugten Strahl, und bezeichnet man durch α den Winkel, den die Schwingungen des einfallenden Strahls mit der Normale dieser Ebene

macht, durch α_1 denjenigen, den die Schwingungen des gebeugten Strahls mit derselben Normale macht, und durch β den Beugungswinkel, so findet man nun auch leicht mit Stokes

$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \cos\beta \operatorname{tg} \alpha,$$

was von der Gestalt und Stellung der Oeffnung unabhängig ist. Die Schwingungen werden also nach der Beugung durch einen verticalen Spalt oder durch ein Gitter *steiler*. Je nachdem es nun die Versuche ergeben, ob die Polarisationsebene durch die Beugung verticaler oder horizontaler wird, werden die Schwingungen parallel oder senkrecht zur Polarisationsebene stehen. Es darf indessen nicht aufser Acht gelassen werden, dafs mathematisch vorausgesetzt ist, der Schirm sey eine Ebene, die nicht mitschwingt und kein Licht von den Rändern reflectirt.

Die Versuche, die bisher angestellt sind, lassen die Frage noch unentschieden, denn während Stokes durch Versuche mit verticalen Glasgittern fand, dafs die Polarisationsebene durch die Beugung horizontaler wurde, erhielt Holtzmann dagegen durch Versuche mit einem Rufsgitter das entgegengesetzte Resultat. Um eine endliche Entscheidung herbeizuführen, habe ich daher eine Reihe Versuche mit verschiedenen Gittern angestellt.

Das durch einen Heliostaten fixirte Sonnenlicht lasse ich durch eine Sammellinse ins Zimmer fallen. In einigem Abstande vom Brennpunkte fängt eine kleinere Linse die Strahlen auf und sendet sie fast parallel durch das an einem verticalen Theilkreise in einer Röhre befestigte polarisirende Nicol'sche Prisma. Ein Zeiger mit Nonius giebt an dem Kreise den Winkel an, den die Polarisationsebene des durchgelassenen Strahls mit dem Verticale macht. In einem Abstande von ungefähr 7 Meter fällt das Licht auf ein verticales Gitter, das auf einem Tischchen in der Mitte eines horizontalen Theilkreises befestigt ist. Dieser Kreis ist mit einem horizontalen beweglichen Fernrohre versehen. Vor dem Objective ist ein doppeltbrechendes Prisma von Bergkrystall angebracht, das den polarisirten Strahl in zwei

gegen einander senkrecht polarisirende Strahlen theilt. Dieses Prisma läfst sich um die Axe des Fernrohrs drehen. Im Allgemeinen wird man also zwei horizontale Streifen des gebeugten Lichts von verschiedener Helligkeit im Fernrohre sehen; durch Drehung aber des Nicols oder des doppeltbrechenden Prismas können die Intensitäten der beiden Bilder einander gleich gemacht werden.

Die Versuche sind nun gewöhnlich in folgender Weise angestellt: das Nicol'sche Prisma wird gedreht bis die Polarisationsebene 45° mit der Verticale macht, und das Fernrohr wird so eingestellt, dafs der verticale Faden des Fernrohrs durch die zwei leuchtenden Punkte geht, und der horizontale in der Mitte der beiden horizontalen Streifen des gebeugten Lichts steht. Nachdem das Fernrohr um den Winkel β gedreht ist, werden die beiden Streifen durch Drehung des Bergkrystalls auf gleiche Intensität gebracht; das Fernrohr wird wieder auf 0° zurück geführt und das Nicol nun gedreht, bis das eine Bild völlig verschwunden ist.

Ergiebt sich nun für das Nicol'sche Prisma der Winkel δ (oder $\delta \pm 90°$ oder $\delta + 180°$) so ist die Polarisationsebene um δ Grade gedreht, vorausgesetzt, dafs das Licht durch die Beugung nicht elliptisch polarisirt worden sey, und wenn δ positiv ist, so ist die Polarisationsebene horizontaler geworden.

Auch habe ich oft δ zuerst bestimmt und nachher den Beugungswinkel β, für welchen die beiden Streifen gleich hell sind.

Es kann indessen ein Fehler einlaufen, auf den ich erst, nachdem ich mehrere Versuche angestellt hatte, aufmerksam geworden bin. Wenn nämlich zum Beispiel der obere Theil des Gitters ein stärkeres Beugungsbild als der untere giebt, so wird, wenn auch das Gitter das Objectiv ganz deckt, was immer der Fall war, das obere Beugungsbild *zu hell*. Ist nun dieses Bild horizontal polarisirt, so wird man δ zu grofs finden; ist es vertical polarisirt, so wird δ zu klein gefunden. Zu einem vollständigen Versuche gehört daher

noch ein anderer, in dem der Bergkrystall um 180° gedreht wird; dann wird das Mittel der beiden Werthe von δ der wahre Werth seyn. Berücksichtigt man dieses nicht, so kann man besonders bei Rufsgittern bedeutende Fehler begehen, und ich vermuthe, dafs es eben solche sind, deren Holtzmann sich schuldig gemacht hat. Er beobachtete nämlich mit einem Rufsgitter schon bei einer Beugung von 20° einen merklichen Helligkeitsunterschied der beiden vertical und horizontal polarisirten Bilder. Einen solchen wird man freilich gewöhnlich bei jedem Rufsgitter wahrnehmen, denn sie haben alle den genannten Fehler: das obere oder das untere Bild wird heller erscheinen, gleichgültig aber, wie die Polarisationsrichtung ist. Mit einem völlig genauen Gitter würde Hr. Holtzmann den kleinen Unterschied, der wirklich stattfindet, nicht beobachtet haben können.

Meine ersten Versuche stellte ich mit Goldgittern an (1000 Streifen auf den pariser Zoll). Es zeigte sich, dafs das unter 45° mit der Verticale polarisirte Licht nach der Beugung zwei Bilder gab, von welchen ich keins durch Drehung des Bergkrystalles zum Verschwinden bringen konnte, was sich noch deutlicher zeigte, wenn das Gitter schräg gedreht wurde. Es mufste also das gebeugte Licht entweder elliptisch polarisirt oder zum Theil in natürliches Licht verwandelt seyn. Dafs das erstere der Fall war, ersah ich daraus, dafs sich elliptisch polarisirtes Licht in geradlinig und circular polarisirtes durch Beugung verwandeln liefs. Wenn ich nämlich das unter einen Winkel α polarisirte Licht durch ein Fresnel'sches Parallelepipedum gehen liefs, dessen reflectirende Flächen 45° mit der Verticalen machte, konnte α so gewählt werden, dafs das eine Bild im Fernrohre ganz zum Verschwinden gebracht werden konnte, oder auch so, dafs die beiden Bilder beim Drehen des Bergkrystalls stets dieselben Intensitäten hatten.

Durch Messungen auf die letztere Weise überzeugte ich mich, dafs das Phänomen im Wesentlichen dasselbe ist, wie bei der gewöhnlichen Reflexion an einer polirten Metallfläche, indem die Wirkung des durch die Oeffnungen

gebeugten Lichtes verschwindend klein ist gegen diejenige des von den Rändern reflectirten.

Ich verfertigte mir nun verschiedene Rufsgitter. Geschliffene Gläser wurden durch Rauch von Kampher berufst, nachher mit einigen Tropfen Terpentinöl behandelt, wodurch der Rufs auf Glas fixirt wurde, und nur in zolllange Streifen (2, 5, 10, 16 auf einem Millimeter) auf einer Theilmaschine eingetheilt.

Mit diesen Gittern nahm ich keine elliptische Polarisation wahr. Ich fand für die verschiedenen Gitter keinen merklichen Unterschied in den Resultaten und beschränkte mich daher das Mittel aller Versuche mit allen Gittern anzugeben.

Wenn das Gitter senkrecht gegen den auffallenden Strahl war und der Rufs gegen das Fernrohr gekehrt, wie es in den Holtzmann'schen Versuchen der Fall war, so fand ich die Drehung δ der Polarisationsebene aufserordentlich gering, und ich beschränkte mich daher diese nur für einen einzigen Beugungswinkel (65°) genau zu bestimmen. Die Polarisationsebene des auffallenden Lichtes war, wie in allen folgenden Versuchen, 45° gegen die Verticale geneigt.

Es ergab sich nun als Mittel für $\beta = 65°$

$$\delta = 1° 52'.$$

Die Polarisationsebene war also sehr wenig horizontaler geworden. Für einen gröfseren Werth von β fand ich, dafs δ kleiner wurde, was mich anfangs sehr überraschte.

Wurde das Gitter umgedreht und der Rufs senkrecht gegen den einfallenden Strahl gekehrt, so war dagegen die Drehung der Polarisationsebene in derselben positiven Richtung gröfser, und ich fand für $\beta = 65°$

$$\delta = 12° 30'.$$

Diese Resultate stimmen also weder mit den Versuchen Holtzmann's, noch mit den nächsten Folgerungen, die aus der Theorie hervorzugehen scheinen. Ich glaube indessen, sie in folgender Weise erklären zu können.

Wenn das Licht zuerst durch das Glas und nachher durch das Rufsgitter geht, ist der Vorgang nahe derselbe,

wie wenn sich der Rufs im Innern des Glases befände, was man auch daraus schliefsen darf, dafs keine Reflexion an der Gränze zwischen Rufs und Glas stattfindet. Die Beugung geschieht also im Innern des Glases und *nachher* wird der gebeugte Strahl gebrochen, indem er aus dem Glase heraustritt. Es sey β_1 die Beugung im Glase (β die beobachtete) und n das Brechungsverhältnifs des Glases, so wird $\sin\beta = n \sin\beta_1$ seyn. Durch die Brechung wird die Polarisationsebene wieder gedreht und sie wird *verticaler*. Angenommen nun, dafs die Schwingungen *senkrecht* gegen die Polarisationsebene seyen, so wird die durch die Beugung β_1 bewirkte Drehung der Polarisationsebene, die wir δ_1 nennen wollen, durch die Gleichung

$$\operatorname{tg}(45-\delta_1) = \cos\beta_1$$

bestimmt seyn. Ist also δ die Drehung der Polarisationsebene nach der Brechung an der anderen Glasfläche, so erhält man mittelst der Fresnel'schen Formeln

$$\operatorname{tg}(45-\delta) = \frac{\operatorname{tg}(45-\delta_1)}{\cos(\beta-\beta_1)} = \frac{\cos\beta_1}{\cos(\beta-\beta_1)}.$$

Das mittlere Brechungsverhältnifs n wurde durch Versuche über den Polarisationswinkel bestimmt und ich fand

$$\log n = 0{,}18886.$$

Für $\beta = 65^\circ$ ergiebt sich nun $\delta = 2^\circ\, 11'$, was mit den Versuchen, die $\delta = 1^\circ\, 52'$ ergaben, gut übereinstimmt. Dafs δ kleiner wird, wenn β gröfser, was die Versuche zeigten, ergiebt sich auch aus dieser Berechnung.

Ist dagegen der Rufs gegen den auffallenden Strahl gekehrt, so wird das Licht sogleich, bevor es das Glas erreicht hat, gebeugt, und geht erst nachher durch die beiden Glasflächen. Man hat dann

$$\operatorname{tg}(45^\circ-\delta) = \frac{\cos\beta}{\cos^2(\beta-\beta_1)},$$

woraus für $\beta = 65^\circ$ sich $\delta = 16^\circ\, 2'\, 30''$ ergiebt.

Die Versuche gaben hier entschieden einen kleineren Werth, was darauf hindeutet, dafs der Vorgang nur annäherungsweise der angenommene ist, indem die Beugung des Strahls nur zum Theil auch im Innern des Glases vor

sich geht. Dieses ersieht man deutlicher, wenn das Gitter schräg unter gleiche Winkel mit dem auffallenden Strahle und der Axe des Fernrohrs gestellt wird, indem ich dann, bei einer Beugung von 90°, δ gleich 20° fand, und nicht 45°, was die Berechnung geben würde.

Man ersieht also, dafs die Vorgänge, obschon sie sehr verwickelt sind, doch im Wesentlichen eine natürliche Erklärung finden können durch die Annahme, die Schwingungen seyen senkrecht gegen die Polarisationsebene, wogegen die entgegengesetzte Annahme mit den Versuchen gar nicht in Uebereinstimmung zu bringen ist.

Um nun die Resultate weniger verwickelt und der Berechnung zugänglicher zu machen, richtete ich die Rufsgitter in anderer Weise ein. Es wurde über die Gitter Canadabalsam geschmolzen und eine geschliffene Glasplatte darauf gedrückt, was sich leicht ohne das Gitter zu beschädigen thun liefs. Da der Balsam nahe dasselbe Brechungsverhältnifs wie das Glas hat, so kann man nun leicht die Vorgänge in Rechnung ziehen.

Die Gitter wurden so gestellt, dafs sie mit dem auffallenden Strahle und der Axe des Fernrohrs gleiche Winkel bildeten. Es zeigte sich dann, dafs die *vertical* polarisirte Componente des auffallenden Lichtes mehr *geschwächt wurde* als die horizontale, und dafs daher die Drehung der Polarisationsebene positiv war, *obschon* die Reflexion an den beiden Glasflächen die Polarisationsebene in die entgegengesetzte Richtung drehen müfste. Als Mittel vieler Versuche mit verschiedenen Gittern (2, 5, 10 Streifen auf 1^{mm}) fand ich

$\beta =$	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$\delta =$ beobachtet	2° 24′	3° 0′	4° 54′	6° 36′	7° 42′	9° 6′	12° 3′
$\delta =$ berechnet	2° 30′	3° 54′	5° 37′	7° 37′	9° 53′	12° 22′	15° 0′

wo δ durch die Gleichungen

$$\lg(45° - \delta) = \frac{\cos\beta_1}{\cos^2\frac{1}{2}(\beta - \beta_1)}, \quad n \sin\tfrac{1}{2}\beta_1 = \sin\tfrac{1}{2}\beta,$$

berechnet ist, indem $\frac{1}{2}\beta$ der Winkel ist, den der auffallende Strahl, $\frac{1}{2}\beta_1$ derjenige, den der gebrochene Strahl mit der Normale des Gitters bildet, während die Beugung im Innern des Glases gleich β_1 ist.

Man sieht, dafs die Versuche recht gut mit der Berechnung übereinstimmen, doch geben sie alle eine zu kleine Drehung. Was auch der Grund dieser Abweichung seyn mag, die Versuche sprechen jedenfalls entschieden zu Gunsten der Annahme, dafs die Schwingungen senkrecht gegen die Polarisationsebene sind, da im entgegengesetzten Falle der Werth von δ negativ und viel gröfser seyn würde.

Ich untersuchte ferner die Beugung durch berufste Metalldrahtgitter. Wenn sie völlig schwarz und matt berufst waren, gaben sie aber ein viel zu schwaches Beugungsbild; sie wurden daher durch einen Tropfen Terpentinöl, der über die berufsten Fäden geführt wurde, glatter gemacht. Auch müfsten die Gitter ziemlich fein und besonders sehr genau seyn. Einige Versuche mit einem Gitter mit 200 Drähten auf den pariser Zoll (die Dicke der Drähte war $\frac{1}{600}''$) das gleiche Winkel mit dem auffallenden Strahle und der Axe des Fernrohres machte, ergaben annäherungsweise folgende Resultate:

$\beta=$	25°	35°	40°	45°	50°	55°
$\delta=$	10°	16°	20°	25°	30°	35°

Die Drehung ist positiv, aber viel gröfser als die Berechnung giebt. Die Polarisation des gebeugten Lichtes zeigte sich indessen auch ein wenig elliptisch, woraus zu ersehen war, dafs die Reflexion am Metall durch den Rufs nicht ganz beseitigt war. Als ich es versuchte das Gitter wieder zu berufsen, verlor es leider etwas an Genauigkeit und wurde unbrauchbar für weitere Versuche dieser Art. Es ist mir nicht gelungen mit andern Drahtgittern zuverlässige Resultate zu erhalten; es liegen eigenthümliche Schwierigkeiten darin, die Reflexion an den Rändern zu beseitigen

und zugleich ein hinlänglich grofses und scharfes Beugungsbild zu erlangen.

Die erhaltenen Resultate sind indessen nicht ohne Bedeutung, weil die zu grofsen Werthe von δ leicht durch die elliptische Polarisation eine Erklärung finden können.

Nimmt man nämlich an, dafs der Phasenunterschied der verticalen und der horizontalen Componenten Δ sey, und dafs δ_1 die Drehung seyn würde, wenn keine elliptische Polarisation stattfände, so giebt eine leichte Rechnung

$$\operatorname{tg} 2\delta = \frac{\operatorname{tg} 2\delta_1}{\cos \Delta}.$$

Also wird δ immer gröfser als δ_1 seyn, die Vorzeichen beider bleiben aber dieselben.

Da die Versuche δ positiv ergaben, bestätigen sie jedenfalls das schon erhaltene Resultat: *dafs die Schwingungen des Lichtäthers senkrecht gegen die Polarisationsebene sind.*

Kopenhagen den 28. Juni 1860.



XI. *Beiträge zur Kenntnifs der chromatischen und monochromatischen Abweichung des menschlichen Auges; von F. Zöllner.*

Die Untersuchungen von Petit, Th. Young [1]), Sömmering, Chossat, Tiedemann, Treviranus, Krause [2]), Kohlrausch [3]), Senff [4]), Helmholtz [5]), Knapp [6]) u. A. haben gelehrt, dafs die krummen Flächen der brechenden Augenmedien nicht Rotationskörpern angehören, und dafs im Allgemeinen die Gröfse der Krümmungshalbmesser in horizontaler und verticaler Richtung eine verschiedene ist.

Die hieraus für die Dioptrik des Auges sich ergebenden Erscheinungen sind, so weit mir bekannt, vorzugsweise von E. G. Fischer [7]), Sturm [8]), Fr. Burckhardt [9]) und A. Fick [10]) einer besonderen Aufmerksamkeit gewürdigt und nach bekannten optischen Gesetzen auf genügende Weise erklärt worden. Als einfacher und schlagender Beweis für diese sogenannte monochromatische Abweichung [11]) wird in der Regel ein Versuch angeführt, welchen A. Fick [12]) mit folgenden Worten beschreibt:

»Man zeichne zwei sich senkrecht durchkreuzende *sehr feine* schwarze Linien auf weifsen Grund und bringe sie

1) *On the mechanism of the eye.* (*Philos. Transact.* 1801, *p.* 38).
2) Vergl. Zehender, Dioptrik des Auges.
3) Oken's Isis 1840.
4) Rud. Wagner's Handwörterbuch der Physiolog. Bd. III, 1.
5) v. Gräfe's Archiv f. Ophtalm. Bd. I, 2, 1855.
6) Knapp, Die Krümmung der Hornhaut des menschlichen Auges. Heidelberg 1860.
7) Abhandl. d. Berlin. Acad. f. 1818 bis 1819, S. 46 bis 50.
8) *Comptes rendus T. XX, p.* 554, 761, 1238, Pogg. Ann. Bd. 65, S. 116.
9) Verh. der naturforschenden Gesellschaft in Basel 1855, S. 269 ff.
10) Zeitschrift f. rationelle Medicin, Neue Folge Bd. II, S. 83.
11) Helmholtz, physiol. Optik S. 137.
12) A. Fick. Medicinische Physik S. 328.

recht nahe vor das Auge, die eine lothrecht, die andere wagrecht gehalten. Die meisten Augen werden *ganz unzweideutig*, nur die *eine* der beiden Linien scharf sehen und bei möglichst angestrengtem Accommodationsapparat und fortgesetzter Annäherung des Objectes wird ganz constant die *eine* (entweder die lothrechte oder die wagrechte) *zuerst* anfangen undeutlich zu werden.«

Dieselbe Erscheinung beobachtet man in sehr auffallender Weise an Fig. 2, Taf. VI, bei welcher es, wie man sieht, auf besondere Feinheit der Linien nicht ankommt.

Betrachtet man diese Zeichnung mit *einem* Auge aus gröfserer Entfernung und nähert dieselbe *bei gerade gerichtetem Kopfe* [1]) dem Beobachter, so erscheinen entweder die horizontalen oder verticalen Liniensysteme zuerst deutlich und namentlich schwärzer. Diese Linien bewahren ihre gröfsere Intensität bei fortgesetzter Annäherung bis zu einer gewissen Entfernung vom Auge, in welcher sämmtlich, ohne Unterschied ihrer Richtung gleich deutlich erscheinen. Bei fortgesetzter Annäherung über diesen Punkt kehrt sich aber die ganze Erscheinung um. Man sieht jetzt die vorher in der Entfernung schwärzeren Linien weniger schwarz und umgekehrt.

Alle diese Erscheinungen treten mit der gröfsten Deutlichkeit an der besagten Figur hervor, so dafs man dieselben auch denjenigen Personen leicht zeigen kann, welche durchaus nicht mit dergleichen Versuchen vertraut sind. Nur für aufserordentlich gute Augen, bei denen die Krümmungsverschiedenheiten gering und das Accommodationsvermögen in hohem Maafse ausgebildet ist, möchten die angeführten Erscheinungen weniger deutlich wahrzunehmen seyn.

Mit Berücksichtigung der oben angedeuteten Theorie läfst sich nun aus der Richtung der deutlich oder weniger deutlich gesehenen Linien die Ebene der gröfsten Krümmung des Auges, und aus der bekannten Entfernung der Zeichnung vom Auge, in welcher alle Linien gleich intensiv erscheinen, die Weite des deutlichsten Sehens bestimmen.

1) So dafs die Verbindungslinie beider Augen parallel mit einer Linienrichtung der besagten Figur ist.

Liegt nämlich die Vereinigungsstrecke sämmtlicher Strahlen eines leuchtenden Punktes hinter der Netzhaut, so ist die Richtung der kleinen Axe der Zerstreuungsellipse parallel der Richtung der gröfsten Krümmung in den brechenden Medien. Befindet sich an Stelle des leuchtenden Punktes ein System von weifsen und schwarzen Linien, deren Richtung parallel der kleinen Axe der Zerstreuungsellipse, also auch parallel der gröfsten Krümmung des Auges ist, so werden diese schwarzen Linien durch das stärkere Eingreifen der Zerstreuungsellipsen weniger deutlich erscheinen müssen als die hierzu senkrechten Linien, indem diese parallel der grofsen Axe jener Zerstreuungsellipsen sind.

Wir gelangen also mit Berücksichtigung des Gesagten zu folgendem Satze:

Wenn sich ein System von horizontalen und verticalen Linien in einer solchen Entfernung vom Auge befindet, dafs die Vereinigungspunkte sämmtlicher Strahlen hinter die Netzhaut fallen, so entspricht die Lage der weniger deutlich oder intensiv gesehenen Linien zugleich der Lage der gröfsten Krümmung des Auges. Fallen dagegen die Vereinigungspunkte aller Strahlen vor die Netzhaut (hornhautwärts), *so findet gerade das Umgekehrte statt.*

Ob die Vereinigungspunkte vor oder hinter der Netzhaut liegen, kann man durch einen einfachen Versuch ermitteln. Im ersten Falle mufs nämlich bei fortgesetzter *Annäherung* der Figur eine Umkehr in der Richtung der deutlich und weniger deutlich gesehenen Linien stattfinden, im zweiten Falle dagegen mufs diese Umkehr bei fortgesetzter *Entfernung* der Figur eintreten [1]).

Die Richtung der deutlich und weniger deutlich gesehenen Linien hängt also von zwei Umständen ab:

1) Es werden hierbei natürlich solche Augen vorausgesetzt, bei denen die Kurz- und Fernsichtigkeit nicht eine so grofse ist, dafs man überhaupt nicht mehr durch Veränderung der Entfernung des Objectes die Vereinigungspunkte von der einen auf die andere Seite der Netzhaut bringen kann. In diesem Fall müfste man für den beabsichtigten Zweck seine Zuflucht zu Convex- oder Concavgläsern nehmen.

1) von der Richtung der stärksten Krümmung der brechenden Medien des Auges.
2) von der Lage des Vereinigungsortes oder der Brennstrecke der einfallenden Strahlen in Bezug auf die Netzhaut.

Da sich nun dieser Vereinigungsort durch Anwendung von Brillengläsern verrücken läfst, so mufs es möglich seyn, durch abwechselndes Vorhalten und Entfernen eines solchen Glases bald die verticalen bald die horizontalen Linien deutlicher oder schwärzer erscheinen zu lassen. Dieser Versuch läfst sich in der That sehr leicht und auf überraschende Weise anstellen, indem man ohne Mühe durch einige Versuche diejenige Entfernung der Figur findet, in welcher für ein bestimmtes Brillenglas die besagte Umkehrung stattfindet. Man wird gut thun, nicht zu schwach gekrümmte Gläser anzuwenden, indem hierdurch die Differenz der Vereinigungsweiten eine nur geringe wird. Für meine Augen genügt indessen zu diesem Versuch das Vorsetzen eines concaven Brillenglases No. 13 vollkommen.

Wird die besagte Figur in vergröfsertem Maafsstabe ausgeführt, etwa von 1 Quadratfufs [1]), so kann man mit Anwendung solcher Brillengläser die besprochenen Erscheinungen vielen Personen gleichzeitig zeigen, was bei Vorlesungen nicht ohne Interesse ist, da, wie ich glaube, diese Versuche für die Theorie des Sehens sehr instructiv sind.

Ich habe nach der angegebenen Methode die Augen einer grofsen Anzahl von Personen untersucht, ohne bis jetzt Jemand gefunden zu haben, dem nicht in irgend einer Entfernung ein Unterschied in der Intensität der verticalen oder horizontalen Linien bemerklich würde.

Bei sehr vielen dieser Personen stehen die Richtungen der stärksten Krümmung der beiden Augen senkrecht zu einander.

Bei meinen Augen ist das linke in horizontaler Richtung am stärksten gekrümmt, das rechte in verticaler. Um

1) Wobei natürlich die Stärke und der Abstand der Linien in demselben Verhältnifs wachsen mufs.

sich bei diesen Versuchen von etwaigen Ungleichheiten der Zeichnung unabhängig zu machen, thut man gut, die Figur jedesmal in zwei um 90° verschiedenen Lagen zu betrachten.

Alle bisher besprochenen Erscheinungen finden sowohl bei homogenem als auch bei gemischtem Lichte statt, und sind nach zahlreichen Andeutungen in der oben citirten Abhandlung Sturm's im Grunde nicht neu.

Indessen hat Fr. Burckhardt (l. c.) gezeigt, dafs hierbei auch die chromatische Abweichung eine Rolle spielt und die Zerstreuungsellipsen eines leuchtenden Punktes je nach dem Zustande der Accommodation und den Krümmungen der brechenden Medien verschieden farbig gerandet sind. Da nämlich die Vereinigungsweite der stärker brechbaren Strahlen eine kürzere ist als die der weniger brechbaren, so mufs, wie eine einfache geometrische Betrachtung zeigt, eine roth gerandete Zerstreuungsfigur entstehen, wenn der Strahlenkegel an einer Stelle geschnitten wird, welche zwischen Linse und dem Vereinigungspunkte der violetten Strahlen liegt. Rückt man mit diesem zur Axe des Kegels verticalen Schnitte von der Linse aus über den Vereinigungspunkt der rothen Strahlen hinaus, so entsteht umgekehrt eine blau gerandete Zerstreuungsfigur. Dove hat gelehrt diese farbigen Ränder durch folgenden sehr einfachen Versuch sichtbar zu machen.

Betrachtet man eine Kerzenflamme durch ein *intensiv gefärbtes* blaues Kobaltglas, so erscheint die Flamme in grofser Nähe vom Auge roth gerandet, in der Entfernung dagegen blau gerandet. Bekanntlich läfst ein solches Kobaltglas aufser den blauen Strahlen auch noch rothe von einer gewissen Brechbarkeit hindurch.

Da eine horizontale Zerstreuungsellipse allmählich in eine verticale übergehen kann und umgekehrt, so mufs es auf diesem Uebergange eine Zerstreuungsfigur geben, welche sich am meisten einem Kreise nähert, der jedoch mit Berücksichtigung der chromatischen Abweichung, in horizontaler und verticaler Richtung verschieden farbig gerandet

ist [1]). Dieser Fall tritt in den oben angegebenen Versuchen offenbar dann ein, wenn dem Beobachter die horizontalen und verticalen Linien gleich deutlich erscheinen. Für diesen Fall kann nun aber die Farbe des Grundes, auf welchem sich die Liniensysteme befinden, nicht ohne Einfluſs seyn, sondern es ist zu erwarten, daſs diejenigen Farben verschwinden, welche nicht in der Färbung des Grundes oder was dasselbe ist, in der Farbe der Beleuchtung enthalten sind. Es muſs also für den besagten Fall möglich seyn, die kreisähnliche Zerstreuungsfigur durch entsprechende Farbenänderung des Grundes nach Belieben in eine horizontale oder verticale Ellipse zu verwandeln und hierdurch *bei ungeänderter Accommodation*, je nach der Farbe des Grundes bald die verticalen bald die horizontalen Linien deutlich erscheinen zu lassen.

Ich fand diese Vermuthung vollkommen bestätigt, als ich Fig. 1 Taf. VI in derjenigen Entfernung, in welcher alle Linien gleich deutlich erscheinen, abwechselnd mit einem rothen und blauen Glase betrachtete. Indessen kann es vorkommen, daſs in der Zwischenzeit, während das eine Glas mit dem andern vertauscht wird, der Zustand des Accommodationsapparates sich ändert und dadurch das Gelingen des Versuches erschwert wird. Um dieſs zu vermeiden, ist es vortheilhaft, dem Auge beide Farben gleichzeitig, wie in Fig. 1 Taf. VI darzubieten. In derselben Entfernung, in welcher bei Fig. 1 *alle* Linien deutlich erscheinen, wird man bei Fig. 2 entweder die beiden oberen oder die beiden unteren Quadrate am schärfsten erblicken. Diese Erscheinungen treten am deutlichsten und schönsten dioptrisch auf, wenn an Stelle der in Fig. 2 angegebenen farbigen Flächen zwei ähnlich gefärbte Gläser angewandt werden, auf welchen die Liniensysteme eingeätzt und mit einer undurchsichtigen Masse ausgefüllt sind.

Ob in Fig. 1 die beiden unteren oder die beiden oberen Quadrate deutlicher erscheinen, hängt wiederum lediglich von der Lage der stärksten Krümmung in dem betref-

1) Vgl. Burckhardt, l. c. S. 275.

fenden Auge ab, wie eine nähere Betrachtung sogleich zeigen wird.

Wir haben oben gesehen, dafs die kleine Axe der Zerstreuungsellipse parallel der Richtung der gröfsten Krümmung des Auges ist, vorausgesetzt, dafs die Vereinigungspunkte sämmtlicher Strahlen hinter die Netzhaut fallen. Zugleich mufs aber auch unter dieser Voraussetzung die Zerstreuungsellipse, welches auch die Lage ihrer Axen seyn mag, stets roth gerandet seyn. Mithin wird an derjenigen Stelle, an welcher die besagte kreisähnliche Zerstreuungsfigur entsteht, die Verbindungslinie der rothen Ränder dieser Figur parallel der grofsen Axe der roth gerandeten Zerstreuungsellipse seyn und daher senkrecht zur Richtung der gröfsten Krümmung stehen. *Auf rothem Grunde fällt daher die Richtung der weniger deutlich gesehenen Linien mit der Richtung der gröfsten Krümmung des Auges zusammen.* In der angegebenen Entfernung erscheinen meinem linken Auge in Fig. 2 die beiden unteren Quadrate weniger deutlich als die beiden oberen, also auf rothem Felde die horizontalen Linien, folglich ist die Richtung der stärksten Krümmung bei diesem Auge horizontal. Bei meinem rechten Auge findet gerade das Umgekehrte statt. Diese Resultate stimmen, wie man sieht mit den oben auf andere Weise ermittelten Thatsachen überein.

Die Stärke und Deutlichkeit aller bisher besprochenen Erscheinungen hängt natürlich von der Gröfse der sie bedingenden Ursachen ab, also sowohl von der Gröfse der Krümmungsdifferenzen als auch von der Stärke der chromatischen Abweichung des betreffenden Auges. Da diese Gröfsen offenbar bei verschiedenen Personen verschieden seyn werden, so kann auch nicht Jeder diese Erscheinungen mit gleicher Deutlichkeit wahrnehmen. Nichtsdestoweniger glaube ich diese einfachen Versuche ganz besonders zu optometrischen Untersuchungen empfehlen zu müssen, indem hierbei die Entfernung des deutlichsten Sehens an das plötzliche Eintreten einer ganz bestimmten Erscheinung geknüpft ist. Der Beobachter hat im vorliegenden Falle

über die Deutlichkeit von Liniensystemen zu entscheiden, welche dem Auge *gleichzeitig* dargeboten werden, während diese Vergleichungen bei den mir bekannten Optometern immer zwischen Erscheinungen stattfinden, die *nacheinander* eintreten. Eine Ausnahme hiervon macht allerdings der Scheiner'sche Versuch, welchen man indessen aus sehr triftigen Gründen [1]) in neuerer Zeit für diese Zwecke nicht mehr in demselben Umfange anwendet, als diefs früher geschah. Soll die normale Sehweite der Augen einer Person bestimmt werden, so müssen sich auch vor allen Dingen die Augen unter normalen Umständen befinden. Diefs ist aber beim Durchsehen durch Röhren und dem Vorsetzen von anderen Objecten vor die Augen nicht der Fall.

Aufserdem geben die mitgetheilten Versuche gleichzeitig über gewisse Eigenschaften des Auges Aufschlufs, welche mir in physiologischer Beziehung nicht unwichtig zu seyn scheinen.

Schönweide im September 1860.

XII. *Ueber ein neues pseudoskopisches Bewegungsphänomen; von Dr. Sinsteden.*

Die hübsche Erscheinung an dem Zeugdruck-Muster, welches Hr. F. Zöllner im 7. Heft des laufenden Jahrgangs dieser Annalen Taf. VIII, Fig. 4 mitgetheilt hat, veranlafst mich, eine pseudoskopische wirkliche Bewegungserscheinung zu beschreiben, welche ich schon als Knabe sehr oft beobachtet und Anderen gezeigt habe. Wenn man die kreisenden Flügel einer Windmühle aus gröfserer Entfernung und in einen seitlichen Winkelabstande von 20 bis 30 Graden auf die Drehungsebene der Flügel eine Weile betrachtet, so fühlt man oft plötzlich wie eine Wandlung im Blick

1) Ludwig, Physiologie 2. Aufl. I, S. 257.

und sieht dann zugleich die Mühlenflügel in entgegengesetzter Richtung wie vorhin, sich umdrehen. Die geringste Veränderung im Hinblick auf die kreisenden Flügel macht, dafs man sie abwechselnd entweder vor- oder rückläufig sich drehen sieht. Man kann das Phänomen sehr sicher willkürlich hervorrufen, wenn man die aus der horizontalen Lage und in der Verkürzung gesehenen Flügel bei ihrer Erhebung in die verticale Lage aufmerksam betrachtet; fixirt man die bei der Rotation diesseits der Drehungsaxe, den Augen näher liegenden Enden der Flügel, und bemerkt dabei, dafs dieselben im obern Drehungsbogen sich entfernen, so springt in demselben Momente, wo man die jenseits der Drehungsaxe, dem Auge entfernter liegenden Flügelspitzen aufmerksam fixirt, diese Drehungsrichtung in die entgegengesetzte um; man sieht jetzt die Flügel im obern Drehungsbogen auf sich zu rotiren. Zugleich glaubt man die hintere, dem Mühlenhause zugekehrte Fläche der Flügel zu sehen, wenn man im ersten Falle die vordere, vom Mühlenhause abgewandte Fläche derselben zu sehen vermeint hatte.

Die Täuschung ist zwingend; augengeübte und ungeübte, Alle sehen die Wechselung der Rotation gleich bestimmt. Hat man die Flügel oft hintereinander vorwärts- und rückwärtsläufig sich bewegen gesehen, so wird das Auge und die Vorstellungskraft so verwirrt, dafs man trotz aller Mühe sich nicht mehr überzeugen kann, welche die wirkliche Umdrehung ist.

Die Ursache dieser frappanten Täuschung klärte sich mir erst auf, als ich vor etwa 40 Jahren zum ersten Mal in den Garten von *Sans-souçi* kam, und den in der Vorhalle des Japanischen Gartenhauses an der Decke gemalten, durch einen Reifen springenden, Affen sah. Dieser Affe springt, wie wohl Vielen bekannt ist, auf das Täuschendste immer auf den Beobachter zu. Stehen wir am Eingange der Halle, so sehen wir ihn uns entgegenspringen, also zum Hause heraus; nehmen wir den entgegengesetzten Stand-

punkt am Ende der Halle, an der Saalthüre, ein, so springt er wieder auf uns zu, also zum Hause hinein.

Diese sonderbaren Gesichtstäuschungen lassen sich mit wenigen Worten an der beifolgenden einfachen Zeichnung leicht erklären; sie beruhen im Allgemeinen darauf, dafs wir in gröfserer Entfernung die Gegenstände nicht stereoskopisch, sondern als in einer Ebene liegend sehen, wie diefs neuerdings das Helmholtz'sche Telestereoskop durch den Contrast mit dem gewöhnlichen Sehen in überraschendster Weise zeigt. In der Figur ist eine Kreisscheibe mit zwei gekreuzten Stäben, schräge von der Seite gesehen, dargestellt. Nichts ist in der Zeichnung vorhanden, was uns nöthigte, entweder nur die Spitze oder nur die Fahne des horizontalen Pfeils als uns zugekehrt zu betrachten; beide sind auf der Ebene des Papiers gleichweit von unserem Auge entfernt; es ist also die Behauptung, man sehe die Pfeilspitze auf sich zugekehrt, ganz ebenso berechtigt, wie die Behauptung man sehe die Pfeilfahne auf sich zugekehrt und die Pfeilspitze weggewendet. Beides findet statt, je nachdem man sich die Lage denken und ansehen will. Fixirt man, am besten nur mit dem rechten [1]) Auge, die Fahne, so tritt diese vor, die Pfeilspitze zurück, und man sieht die Scheibenfläche nach links gerichtet; fixirt man dagegen nur mit dem linken Auge die Pfeilspitze, so kehrt sich diese auf uns zu, die Fahne von uns ab, und die Scheibenfläche ist nach rechts gekehrt. Nehmen wir nun an,



1) Mit nur *einem* Auge deshalb, weil dann die, aus der Convergenz der Augenaxen hervorgehende Beurtheilung und Schätzung der Entfernung der einzelnen Punkte des Gesichtsobjects völlig aufgehoben ist. In diesem Umstande liegt auch der zureichende Grund, dafs die mit *beiden* Augen betrachtete Matrize eines Reliefs, sogleich als das erhabene Relief selbst erscheint, sobald man *das eine oder das andere Auge schliefst.*

dafs die Stäbe in der Scheibenebene um ihren Kreuzungspunkt immer nach einer Richtung hin rotiren und zwar so, dafs die Pfeilspitze aus ihrer horizontalen Lage nach aufwärts sich bewegt, so sehen wir nothwendiger Weise in der ersten Anschauung, wo die Pfeilspitze von uns weggewendet und die Scheibenebene nach links hingekehrt erscheint, dafs die Pfeilspitze bei der angenommenen Rotation sich durch den obern Bogen auf uns zu bewegt, in der zweiten Anschauung, wo die Pfeilspitze auf uns zu, und die Scheibenebene nach rechts hingekehrt erscheint, dafs die Pfeilspitze sich durch den oberen Bogen von uns weg bewegt; das heifst also, wir sehen die Kreuzstäbe in der einen Anschauung vorläufig, in der zweiten rückläufig rotiren.

Um die Erscheinung zu beobachten, ist es natürlich nicht gerade nothwendig, eine Windmühle aufzusuchen; zwei einen Fufs lange, $\frac{1}{2}$ Zoll breite, graue Pappstreifen, zum Kreuz verbunden, auf irgend eine Weise in schnellere oder ganz langsame verticale Rotation versetzt, und in schräger Richtung aus einem Abstande von 10 bis 12 Schritt beschaut, zeigen das Phänomen sehr gut.

XIII. *Ueber das Fluor in der Asche von Lycopodium clavatum; vom Fürsten Salm-Horstmar.*

Der grofse Thonerdegehalt dieser Pflanze brachte mich auf die Vermuthung, dafs dieselbe auch Fluor enthalte. Ich suchte *nicht* vergebens und fand das Fluor nicht nur in dem Säureauszug der Asche, sondern *auch in dem Kiesel-skelett*, nachdem dasselbe sorgfältig durch Schlämmen von dem Sand befreit war.

Zur Bestimmung wurden 1756 Grm. frisches Kraut, im August gesammelt, genommen, welche bei 100° C. getrocknet, 33,5 Proc. Wasser verloren.

Durch einen besonderen Versuch fand ich, dafs 100 Grm. bei 100° getrocknetes Kraut 6 Grm. Asche geben, wenn man die gewogene Asche mit Salzsäure auszieht und den Kieselrückstand hierauf durch Schlämmen vom Sande reinigt, weil das Kieselskelett dieser Pflanze sich *nicht* durch Kochen mit kohlensaurem Natron vom Sande trennen läfst.

Die Asche von obigen 1756 Grm. frischem Kraut wurde mit Salzsäure in gelinder Wärme behandelt bis nichts übrig blieb als das Kieselskelett und Sand. Weil sich das Filter verstopfte, so wurde die Auflösung abgehoben, das Unlösliche durch Abheben mit Wasser gewaschen und *das Kieselskelett* durch sorgfältiges Schlämmen vom Sande gereinigt, wobei sich aber die gröberen Theile des Skelettes nicht vom Sand trennen liefsen, weil sie zu rasch niederfallen, was sie aber nicht schadete, weil es nur darauf ankam den gröfseren Theil des Skelettes *rein* zu erhalten. Um dieses reine Skelett auspressen zu können ohne gewöhnliche Filtration, so erreichte ich meinen Zweck dadurch, dafs ich einen kurzen hohlen Glascylinder auf ein feuchtes Filterpapier, mit starker Unterlage von Leinwand, stellte und jenes Skelett in diesen Glascylinder spülte und nachdem das Wasser von der Leinwand eingesogen war, den Cylinder abhob und die Masse ausprefste und schwach glühte.

Diese Masse wurde nun, weil sie etwas röthlich aussah, mit Salzsäure erwärmt, welche sich dadurch gelb färbte. Nachdem sie wieder durch Abheben gewaschen, sah sie im feuchten Zustand röthlich grau braun aus, im trocknen Zustand fast weifs.

Hiervon wurden 1,08 Grm. mit kohlensaurem Natron geschmolzen; die gut geschmolzene Masse war blafs *röthlich* mit *grün* marmorirt. In Wasser aufgeweicht und filtrirt, wurde das Filtrat reichlich mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, nach gehörigem Erwärmen die Kieselgallerte abfiltrirt, das Filtrat im Platin zur Trockenheit abgedampft, in Wasser

gelöst und filtrirt, das Filtrat mit salpetersaurem Kalk gefällt, gewaschen, das Fluorcalcium nebst dem kohlensauren Kalk abfiltrirt, geglüht, dann durch Essigsäure aller kohlensaure Kalk entfernt.

Hierdurch wurden erhalten 0,012 Grm. *Fluorcalcium*, was 0,0057 Grm. Fluor giebt.

Der Salzsäureauszug der ganzen Asche wurde durch Ammoniak im Ueberschufs gefällt, gewaschen, in der Wärme getrocknet, mit dem vierfachen Gewicht geglühten kohlensauren Natrons *stark* geglüht, wodurch die Masse an der Oberfläche blau wurde, im Innern aber braun blieb und sehr wenig Zusammenhang zeigte. Hierauf mit viel Wasser ausgelaugt und das Filtrat auf obige Weise von der Kieselerde durch kohlensaures Ammoniak und Abdampfen in Platin zur völligen Trockenheit von der Kieselerde möglichst befreit, wurde dann aus dem Filtrat das Fluor auf obige Weise als Fluorcalcium erhalten.

Diefs gab 0,53 Grm. Fluorcalcium.

Da dasselbe aber noch einen Rückhalt von Kiesel enthalten konnte, so wurde es durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt und aus dem Gewicht des nach dem Glühen erhaltenen *wasserfreien kohlensauren Kalks*, die Menge des Calciums berechnet und die diesem Calcium entsprechende Menge Fluor als der wirkliche Fluorgehalt angenommen.

Ich fand auf diese Weise:

0,27 Grm. Fluor

in dem ganzen Niederschlag des Säureauszugs. Dieser Fluorgehalt kann wohl nicht als zu hoch angesehen werden, da der Auszug in der Wärme bereitet und die Flüssigkeit, aus welcher der Niederschlag durch Ammoniak erhalten war, *sehr viel* Ammoniaksalze enthielt.

Resultate.

In dem bei 100° C. getrockneten Kraut fand ich *sechs Procent reine* Asche.

Diese enthielt *sechs Procent Kiesel-Skelett* von bräunlicher Farbe, worin nur sehr wenig in kochendem *kohlensaurem Natron auflösliche* Kieselerde enthalten war.

Dieses Kiesel-Skelett gab 0,15 Grm. Fluor.

Der Niederschlag aus dem Säureauszug der Asche gab 0,27 Grm. Fluor, also im Ganzen 0,33 Grm. Fluor, wonach die ganze Asche reichlich 0,4 Grm. Fluor in 100 Grm. enthielt.

Zu beachten wird seyn, dafs hier das Kiesel-Skelett etwa *ein halbes* Procent Fluor enthielt, was zu einer genauern qualitativen Untersuchung des Skeletts bei künftigen Aschenanalysen auffordert. (Wobei ich noch ein Beispiel anführen darf, nämlich dafs ich im Skelett des Haferstrohs *Baryt* fand.)

Ferner mufs noch bemerkt werden, dafs ich in dem oben angeführten *braunen* Rückstand, aus der mit kohlensaurem Natron geglühten Masse des Säureauszuges der Asche, nach vollständigem Waschen, nachdem er noch feucht, mit *kalter* schwacher Salzsäure ausgezogen war, einen *weifsen* Körper erhielt, zum Theil in Stückchen von der Dicke einer Linie, der sich aber in warmer Salzsäure löste und dessen Zusammensetzung mitzutheilen ich mir vorbehalte. Was sich von jenem braunen Rückstand aber in kalter Salzsäure löste, gab beim Abdampfen zur völligen Trockenheit einen bemerkenswerthen *weifsen Dampf* als die trockene Masse mit Salzsäure durchfeuchtet wurde und dieses Dampfen hielt längere Zeit an und erneuerte sich wieder bei sehr gelindem Erwärmen. Ich vermuthete, dafs ein Rückhalt von *Fluor* der Grund dieses Dampfes wäre, was ich als begründet fand, denn die Reaction *auf Glas* zeigte sich als ich die trockne Masse mit concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel erwärmte, und ist hierdurch bewiesen, dafs die Methode des Glühens mit kohlensaurem Natron, wenn viel Thonerde, Kalk und Eisen neben Fluor zugegen ist, einen Verlust an Fluor giebt, sobald man nicht den ausgelaugten Rückstand durch Anwendung der Methode mit Schwefelsäure weiter auf Fluor behandelt.

Ich hoffe, dafs diese Mittheilungen einen der Herren Chemiker veranlassen werden, die interessante Asche dieses Lycopodiums nach der Methode des Professor Fresenius

zu untersuchen, wo sich ein weit gröfser Fluorgehalt finden könnte.

Den 10. September 1860.

XIV. *Beitrag zur mechanischen Wärmetheorie;* *von Dr. Dronke in Bonn.*

---

1. Obschon in neuerer Zeit die wichtige Theorie über die Aequivalenz der Wärme und der mechanischen Arbeit durch viele vortreffliche Aufsätze und namentlich auch durch die Bearbeitung des gesammten Stoffes von Zeuner [1]) vielfach ausgebildet und auch ausgebeutet ist, so können wir doch ebensowenig die einzelnen Abschnitte als auch die ganze Theorie selbst als bereits abgeschlossen und vollendet betrachten, und diefs um so weniger, als noch allzuwenige Versuche, auf die sich die ganze Theorie stützen könnte, vorliegen. Einen kleinen Beitrag zu der Theorie zu liefern, ist der Zweck der folgenden Zeilen.

2. Bezeichnet man mit Q die einem Körper zugeführte oder ihm entzogene Wärmemenge, mit U die innere und mit P die äufsere Arbeit, ferner mit A das mechanische Wärmeäquivalent (der Quotient aus der geleisteten Arbeit und der verbrauchten Wärme), so ist dem mechanischen Wärme-Principe gemäfs

$$A \,.\, dQ = dU + dP,$$

wo dQ, dU und dP die Differentiale der Gröfsen Q, U und P bedeuten.

3. Betrachten wir hier nun gasförmige Körper. Die Temperatur eines solchen werde durch t, das Volumen durch v, der Druck durch p bezeichnet, wobei v_0 und p_0 die Werthe dieser Gröfsen für $t = 0^\circ$ bedeuten mögen, ferner seyen ϱ_p und ϱ_v die specifischen Wärmen bei con-

1) Zeuner »Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie«.

stantem Drucke, resp. constantem Volumen, a sey der Ausdehnungscoëfficient. Alsdann hat Hr. Clausius [1]) gezeigt, dafs die obige Gleichung bei den permanenten Gasen übergeht in die Form:

$$dQ = \varrho_v dt + \frac{p_0 v_0 (1+at)}{Av} dv.$$

Dieser Gleichung kann man noch eine andere fruchtbare Form geben, ohne dabei von permanenten Gasen, d. h. solchen auszugehen, bei denen ϱ_p, ϱ_v und a constant sind.

4. Wird das Volumen eines gasförmigen Körpers bei constantem Drucke p_0 so geändert, dafs die Temperatur sich um dt ändert, so haben wir die Gleichung

$$A\varrho_p dt = \frac{p_0 v_0 (1+at)}{v} dv.$$

Bei einer durch Druckänderung (bei constantem Volumen) hervorgebrachten Wärmezunahme oder Wärmeabnahme um dt findet die Beziehung statt:

$$-A\varrho_v dt = \frac{p_0 v_0 (1+at)}{p} dp.$$

Denken wir uns nun eine jede Aenderung zusammengesetzt aus unendlich kleinen Aenderungen bei constantem Drucke und solchen bei constantem Volumen, so erhalten wir die Gleichung

$$\frac{A(\varrho_p - \varrho_v)}{p_0 v_0 (1+at)} dt = \frac{dp}{p} + \frac{dv}{v},$$

als eine solche, die bei allen gasförmigen Körpern gilt.

Nehmen wir nun an, es seyen ϱ_p, ϱ_v und a constant, so folgt aus dieser Gleichung unmittelbar durch Integration:

$$pv = p_0 v_0 (1+at)^{\frac{A(\varrho_p - \varrho_v)}{a p_0 v_0}}.$$

Hieraus schliefsen wir, dafs entweder die Beziehung

$$\frac{A(\varrho_p - \varrho_v)}{a p_0 v_0} = 1$$

statthaben mufs, oder dafs das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz nicht genau richtig ist.

1) S. d. Ann. Bd. LXXIX.

5. Aus Vergleichung der obigen Gleichung und der von Clausius aufgestellten ergiebt sich unmittelbar:

$$dQ = \varrho_p dt - \frac{p_0 v_0 (1 + at)}{A \cdot p} dp.$$

Es ist somit die bei Aenderungen des Drucks und der Temperatur verbrauchte oder erzeugte Wärmemenge als Function der beiden Gröfsen p und t bekannt, während die frühere Gleichung solche nur als Function von v und t erkennen liefs.

6. Läfst man Gas sich ausdehnen oder comprimirt es ohne das Wärme ihm zugeführt oder die erzeugte Wärme entzogen wird, so erhält man die dabei vorkommenden Beziehungen ausgedrückt durch die Gleichungen:

$$\varrho_p dt - \frac{p_0 v_0 (1 + at)}{Ap} dp = 0$$

und

$$\varrho_v dt + \frac{p_0 v_0 (1 + at)}{Av} dv = 0.$$

Hieraus kann man ohne weiteres auf das hierbei zwischen p und v stattfindende Verhältnifs schliefsen, dafs

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^c = \frac{p}{p_0}$$

ist, wenn man mit c den Quotienten $\frac{\varrho_p}{\varrho_v}$ bezeichnet.

7. Wenn ein Gas vom Volumen v_1 bis zum Volumen v_2 ausgedehnt oder comprimirt wird, so ist die geleistete oder verbrauchte Arbeit P gleich

$$\int_{v_1}^{v_2} p \, dv.$$

Geschieht diese Compression oder Dilatation ohne Wärmeentziehung oder Wärmezuführung, so erhalten zufolge des Vorhergehenden:

$$P = \int_{v_1}^{v_2} p_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^c dv$$

$$= \frac{p_0 v_0^c}{c-1} \left\{ \frac{1}{v_1^{c-1}} - \frac{1}{v_2^{c-1}} \right\}.$$

Nehmen wir als untere Integrationsgränze v_0 und als obere v_1, so erhält die Gleichung die Form:

$$P = \frac{p_0 v_0}{c-1} \left\{ 1 - \frac{v_0^{c-1}}{v^{c-1}} \right\}.$$

Setzt man in dieser Gleichung $v = \infty$, so erhält man als Maximum für die bei einer Dilatation des Gases vom Volumen v_0 an geleistete Arbeit:

$$P = \frac{p_0 v_0}{c-1}.$$

Dasselbe Resultat würde man erhalten haben, wenn man die geleistete Arbeit als Function vom Drucke p aufgefafst und als obere Integrationsgränze $p = \infty$ genommen hätte.

XV. *Ueber die galvanische Polarisation bei unterirdisch eingegrabenen Metallplatten;* *von Dr. Ph. Carl.*

Bereits im vorigen Jahre hat sich Hr. Prof. Lamont durch die Störungen, welche in den Telegraphendrähten bei Gelegenheit von Nordlichterscheinungen beobachtet worden waren, veranlafst gefunden, an der hiesigen Sternwarte eine eigenthümliche Einrichtung zu treffen, um etwa vorhandene Bewegungen terrestrischer Elektricität näher zu untersuchen und ihre Gröfse und Richtung zu bestimmen. Es wurden nämlich grofse Zinkplatten in Nord, Süd, Ost und West im Garten der Sternwarte eingegraben, und die Platten in Nord und Süd und die in Ost und West

durch Kupferdrähte verbunden, welche in den Beobachtungssaal zu Galvanometern geleitet sind. Da Hr. Prof. Lamont bei Prüfung dieser Einrichtung Wirkungen erkannt hatte, die er einer galvanischen Polarisation zuschrieb, so schien es mir zweckmäfsig, die Sache einer näheren Untersuchung zu unterwerfen und genaue Maafsbestimmungen herzustellen.

In dem Drahte, welcher zwei der oben genannten Zinkplatten verbindet, circulirt beständig ein Strom, den ich als Erdstrom bezeichnen werde, mit einer Intensität, welche sich am Galvanometer durch eine bestimmte Ablenkung kundgiebt. Wird ein galvanisches Element eingeschaltet und nach einigen Minuten wieder entfernt, so sollte die Galvanometernadel sogleich auf die ursprüngliche Ablenkung zurückkommen, vorausgesetzt, dafs durch Einschaltung des Elementes keine Modification in der Leitung verursacht wurde. Ist dagegen eine galvanische Polarisation der Zinkplatten eingetreten, so wird nach dem Ausschalten des Elementes die Ablenkung gröfser als die ursprüngliche, falls der galvanische Strom die dem Erdstrome entgegengesetzte Richtung besitzt; sie ist dagegen kleiner als die ursprüngliche, wenn beide Ströme die gleiche Richtung haben.

Bei dem Versuche traten die zuletzt beschriebenen Anzeigen so unzweideutig hervor, das über das Vorhandenseyn einer Polarisation kein Zweifel mehr blieb; um nun die Gröfse der hervorgebrachten Wirkung zu messen, brauchte ich ein sehr schwaches Daniell'sches Element, welches 5 Minuten lang in die Drahtleitung eingeschaltet wurde, und erhielt damit die in den folgenden Tabellen dargelegten Zahlen. Was die einzelnen Columnen dieser Tabellen betrifft, so bedeutet G die Wirkung des galvanischen Stromes, E die Wirkung des Erdstromes und P die der Polarisation in Scalentheilen des Galvanometers ausgedrückt; die Wirkung der Polarisation wurde 1 Minute 30 Sekunden nach dem Ausschalten des Elementes abgelesen.

I. Beide Ströme haben die gleiche Richtung.

$G+E$	P	$\frac{P}{G+E}$
129,8	3,4	0,026
129,3	3,4	0,026
123,0	2,6	0,021
108,2	2,4	0,022

II. Beide Ströme haben die entgegengesetzte Richtung.

$G-E$	P	$\frac{P}{G-E}$
124,5	5,4	0,043
122,7	5,1	0,041
107,4	3,8	0,035
109,2	3,5	0,031

Aus diesen Experimenten ergiebt sich, dafs im Mittel die Verhältnisse $\frac{P}{G+E} = 0{,}0237$ und $\frac{P}{G-E} = 0{,}0375$ sind, so dafs also bei entgegengesetzter Richtung des Erdstromes und des galvanischen Stromes eine stärkere Polarisation der eingegrabenen Zinkplatten stattfindet als bei gleicher Richtung dieser beiden Ströme.

Sogleich nach dem Ausschalten des Elementes war die durch die galvanische Polarisation hervorgebrachte Wirkung noch um 2 bis 3 Scalentheile gröfser als bei der nach 1 Minute 30 Sekunden erfolgten Ablenkung und es fand dann eine allmähliche Abnahme statt. Um das Gesetz dieser Abnahme zu zeigen, füge ich die folgende Tabelle bei:

Zeit nach dem Ausschalten des Elementes	Ablenkung der Galvanometernadel
1 Minuten	23,0 Scalentheile
2 »	21,8 »
3 »	21,1 »
4 »	20,7 »
5 »	20,3 »
6 »	20,0 »
7 »	19,9 »
8 »	19,7 »
9 »	19,5 »
10 »	19,4 »

Am Anfange des Experimentes wurde die durch den Erdstrom hervorgebrachte Ablenkung zu 19,2 Scalentheilen abgelesen.

Die obigen Versuche enthalten zwar Nichts, was nicht mit den bekannten Gesetzen des galvanischen Stromes in Uebereinstimmung wäre; es scheint mir aber doch zweckmäfsig, sie bekannt zu machen, weil sie eine einfache Erklärung gewisser Erscheinungen darbieten, welche Prof. Thomson beschrieben hat [1]) und die er ganz anderen Ursachen zugeschrieben zu haben scheint.

XVI. *Von der Polarisation des Lichts durch Diffusion; von G. Govi.*

(*Compt. rend. T. LI, p.* 360.)

Die Polarisation des atmosphärischen Lichts hat längst bewiesen, dafs Gase, so gut wie starre und flüssige Körper, das Vermögen besitzen, die Lichtbewegung zu polarisiren. Allein ich weifs nicht, dafs man bisjetzt versucht habe, das Daseyn polarisirender Kräfte bei den Gasen durch directe Experimente nachzuweisen.

Da das polariskopische Studium des Kometenlichts mich zu der Beschäftigung mit dieser Frage geführt hatte, so kam ich auf die Idee zu untersuchen, was einem Lichtbündel geschehen würde, wenn man es eine gewisse Dicke eines gasigen Mittels, worin es reflectirbar oder diffundirbar sey, durchdringen lasse.

Ich stellte den Versuch folgendermafsen an. Durch eine runde Oeffnung im Fensterladen liefs ich ein dickes Bündel Sonnenlicht, das an dem Spiegel eines Heliostaten

1) *Report of the twenty-ninth meeting of the British Association for the advancement of Science. Transactions of the Sections pag.* 26.

reflectirt worden, in ein finsteres Zimmer treten. Dieses, gröſstentheils an Metall reflectirte Licht zeigte nur schwache Spuren von Polarisation. Nun erzeugte ich in dem dunklen Zimmer durch Verbrennung von Weihrauch eine groſse Menge Rauch und sogleich schwoll das Lichtbündel zu einem groſsen Cylinder an, der nach allen Seiten hin weiſsliches Licht diffundirte. Dieses Licht, mit einem Polariskop studirt, erwies sich ziemlich nett polarisirt, selbst wenn man den Cylinder senkrecht auf seiner Axe untersuchte. Allein die Intensität der Polarisation war wirklich auſserordentlich, wenn die Richtung des Gesichtsstrahls, auf Seite der Lichtquelle, einen etwas kleinen Winkel mit der Axe des Cylinders bildete. Man würde sagen, daſs in dieser Richtung das Phänomen erzeugt wäre durch einen starren oder flüssigen Körper, der auf die Aethermolecüle wirkte. Von dieser Richtung aus nahm die Polarisation merklich ab, man mochte, bei Betrachtung des Cylinders, sich der Lichtquelle nähern oder von ihr entfernen. Das von der Rauchsäule ausgehende Licht, durch Projection auf die Oeffnung gesehen, war nur schwach polarisirt.

Das eben beschriebene Phänomen hat, auſser etwa seiner Intensität, nichts auſserordentliches; allein was mir beachtenswerth für die Physiker zu seyn scheint, ist: daſs das durch Diffusion polarisirte Licht nicht von einer bloſsen Reflexion an Gasmolecülen herzustammen scheint, da seine Polarisations-Ebene winkelrecht ist gegen die Ebene, in welcher die Reflexion geschehen müſste. Als man nämlich den Lichtcylinder rings um seine Axe in der Richtung der Polarisationsmaxima untersuchte, fand man, daſs das von ihm ausgehende Licht tangentiell zu dem Punkt der Cylinderfläche polarisirt war, gegen welchen man das Polariskop richtete. Wird die Polarisationsebene des Lichts bei den wiederholten Reflexionen an den Gastheilchen verschoben? Oder ist die Wirkung der Gase unter gewissen Umständen analog denen der brechenden Körper? Das zu entscheiden hat mir der Versuch noch nicht erlaubt.

Ich versuchte das Licht bei seinem Eintritt in das dunkle

Zimmer vollständig zu depolarisiren, indem ich es durch ein dünnes Blatt weifsen Papiers gehen liefs; allein die Erscheinungen waren, bis auf die Lichtstärke, ganz dieselben.

Das durch Reflexion an einem schwarzen Glase polarisirte Licht erlitt durch die Wirkung des Rauchs keine merklichen Veränderungen, und seine Polarisationsebene behielt immer die ursprüngliche Richtung.

Möglich ist, dafs man, durch gehörige Regulirung der einfallenden Menge des polarisirten Lichts dahin gelangt, bei der Wirkung der Gasmolecüle eine Gränze zu finden, jenseits welcher die ursprüngliche Polarisation des Bündels die Oberhand bekommt über die Molecularkräfte des Mittels, welches das Licht zu durchdringen genöthigt ist.

Die Beziehungen, welche diese Thatsachen mit den Erscheinungen der atmosphärischen Polarisation und vielleicht auch mit der Fluorescenz und der eigenen Farbe der Körper haben können, haben mich veranlafst sie zu veröffentlichen, wie unvollständig in dieser Hinsicht meine Beobachtungen auch sind.

XVII. *Auffindung von Baryterde im Feldspath; von Alexander Mitscherlich.*

(Aus einer vom Verf. mitgetheilten Broschüre.)

Wäfsrige Flufssäure ist wie das saure flufssaure Ammoniak schon früher zur Auflösung des Feldspathes angewandt worden, hat aber nach H. Rose immer einen unaufgeschlossenen Rückstand gelassen, der sich erst nach öfterer Wiederholung der Operation vollständig löste. Ich gofs etwa 20 CC. von einer Flufssäure, die 50 Proc. Fluorwasserstoffsäure enthielt, und die auch zu den übrigen Versuchen angewendet wurde, zu $1\frac{1}{2}$ Grm. Feldspath, und erhielt unter Aufbrausen, Spritzen und starkem Erwärmen eine volumi-

nöse Masse, die, mit Schwefelsäure versetzt, ebenfalls einen Rückstand gab, der bei Wiederholung der Operation sich sehr wenig löste. Um das Spritzen zu vermeiden verdünnte ich die Flufssäure und erhielt, indem ich das Ganze erwärmte, eine fast klare Auflösung. Ein geringer flockiger Rückstand zeigte mir, dafs der Feldspath zwar vollständig aufgeschlossen war, aber dafs sich auch zugleich ein unlöslicher Körper gebildet hatte. Um diesen zu entfernen, dampfte ich die Flüssigkeit ab und setzte Schwefelsäure hinzu. Statt des flockigen bildete sich ein weifser, schwerer Niederschlag. Dieser löst sich in concentrirter Schwefelsäure und scheidet sich bei Zusatz von wenig Wasser als schweres, weifses Pulver aus, das unter dem Mikroskop untersucht, aus rhombischen Prismen besteht. Viel Wasser löst ihn nicht im geringsten. Durch Glühen mit kohlensaurem Natron erhielt ich ein unlösliches kohlensaures Salz, das, mit Salpetersäure zersetzt, beim Verdampfen der Lösung als salpetersaurer Baryt in regulären Octaëdern krystallisirte, und das, mit Salzsäure übergossen und mit Alkohol versetzt, keine röthliche Flamme beim Abbrennen desselben gab.

Im Feldspath von Hohenfels in der Eifel fand ich 1,37 Proc. in dem von Rieden 2,33 Proc., in dem von Kempenich 0,79 Proc.; in dem von Rockeskill 1,37 Proc. und im Adular vom Gotthardt 0,45 Proc. Baryterde.

Ich mache diese Thatsache nicht ohne Bedenken bekannt, da die Feldspäthe bereits von so bedeutenden Chemikern untersucht sind, obgleich ich die angewandten Reagentien, namentlich die zuweilen durch Baryterde verunreinigte Salzsäure auf das sorgfältigste geprüft habe.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1860. ANNALEN №. 11.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXI.

I. *Meteoriten in Meteoriten;*
von Freiherrn v. Reichenbach.

XIII.

In der letzten Abhandlung (d. Ann. Bd. 108 S. 452 u. ff.) habe ich darzuthun gesucht, dafs das Schwefeleisen und das metallische Eisen mit dem Nickel in den Meteoriten keine mit den übrigen Bestandtheilen gleichzeitige, sondern jüngere Elemente sind, um vieles jünger als die oxydirten steinigen Körper derselben. Es folgt, dafs umgekehrt diejenigen Aerolithen, welche keine regulinischen Metalle enthalten, besonders diejenigen, welchen es sogar an Eisenoxyd gebricht, das höhere Alter für sich haben. Diefs sind nun vorzugsweise der schöne weifse Meteorit von *Bishopville*, der nur 1,70 Eisenoxydul überhaupt enthält; dann die von metallischem Eisen freien, wie der Stein von *Jonzac*, die ganze *Stannern*gruppe, zu der ich nun auch den mittlerweile erworbenen *Petersburg* (in Tenessee) zählen kann, ferner *Lontalax, Langres, Alais, Renazzo* u. a. m.

Diefs gilt vorerst von der Zusammensetzung der Meteoriten in Beziehung auf einige Elementarbestandtheile. Künftigen Forschungen wird es vielleicht gelingen, ihre Zahl auszudehnen; einstweilen ist durch das hier Gewonnene ein erster Schritt zur Ausmittlung einer Ablagerungsfolge der Meteoritenbestandtheile gethan. Aber es liegen noch andere Zusammensetzungsmomente in den Meteoriten uns zur Untersuchung vor, darunter dasjenige was ich bei verschiedenen Anlässen Meteoriten in Meteoriten genannt habe. Einiges darüber sah ich mich gelegentlich der Anwesenheit

des Donatischen Kometen genöthigt der Reihenfolge des Vortrags zu anticipiren; es geschah diefs jedoch nur so weit, als es dorthin nothwendigen Bezug hatte. Hier aber will ich auf diese ganz merkwürdige vielleicht belangreichste Beschaffenheit der Meteoriten ausführlicher eingehen und sie einer nähern Untersuchung unterziehen.

Ich kenne keinen Meteoriten, und es giebt wahrscheinlich keinen einzigen, der, abgesehen von seinen chemischen nähern Bestandtheilen, nicht auch noch eine besondere Zusammensetzung zeigte, welche auf den ersten Blick sich als eine rein *mechanische* darstellt. Um diefs darzuthun, wird es nöthig seyn, die wichtigern derselben ein wenig an uns vorüber gehen zu lassen. Beginnen wir mit denjenigen, die auf den ersten Blick meiner Angabe zu widersprechen scheinen, indem sie sich wie aus gleichartiger Substanz gebildet dem Auge darbieten. Dahin gehören die Eisenmeteoriten von *Cap*, *Hauptmannsdorf*, *Smithland*, *Senegal*, *Rasgata*, *Green-County*, *Tucumann* u. a. m. Aber man lasse sich von der Einfachheit kleiner Musterstückchen auf Bruch oder Schliff nicht bestechen; in gröfsern Exemplaren findet man in dem so rein scheinenden Hauptmannsdorf, in Rasgata, in Cap und allen ähnlichen ganz wohl ausgesprochene Kugeln, Kegel, Nadeln, Blätter oder Knollen von Magnetkies, von Phosphornickeleisen, Nickeleisen auf mannichfaltigen Stufen der Legirung, von Graphit und von anderen Einlagerungen mehr. Aehnlichen Verhältnissen begegnen wir bei einigen wenigen Steinmeteoriten, wie *Macerata*, *Langres* u. a.; sie haben in kleinen Exemplaren oftmals ein vollkommen gleichartiges Ansehen; aber sobald man gröfsere Stücke zu Gesichte bekömmt, so fallen die Verschiedenheiten einzelner Gemengtheile klar ins Auge. Gehen wir nun weiter in der Reihe, so gewahren wir überall unter den meisten weifslichen Meteoriten (II. Sippe I. Gruppe meiner Tafel in diesen Annal. Bd. 107, S. 168 u. ff.) bei einiger Aufmerksamkeit, dann aber mit Ueberzeugung, dafs sie mehr oder minder dicht besetzt sind mit sehr kleinen Kügelchen, halbabgerundeten und eckigen Bröckchen und

Trümmerstückchen, bald heller bald dunkler als die Grundmasse, bald feiner bald gröber von Korn und von anderem Gemenge als diese. Sie sind auf dem Bruche des Steines häufig mitgebrochen, nicht selten aber auch nicht gebrochen und ragen dann über die Bruchfläche rauh hervor. Bald sind sie auf ihrem eigenen Bruche dicht, bald körnig, bald blätterig, bald schieferig, bald von feinen Parallellinien sichtlich gestreift. Damit umfassen wir 33 Luftsteine. Der grobkörnigen (II. Gruppe) sind es 15; bei diesen sind die eingemengten Körper schon unverkennbar und auffallend. Gelangen wir zu der Gruppe *Mässing*, so treten wir schon an die breccienhaften Steine heran, besonders in *Lontalax* und *Siena*. Die Steine von *Blansko*, *Weston*, *Gütersloh* (III. Sippe) bieten grofse Flecke von Weifs und Grau dar; *Seres*, *Madaras*, *Bremervörde* erscheinen schon fast bunt. *Kaba*, *Ohaba*, mehr noch *Borkut* brechen ganz rauh von Gemengkörperchen. Renazzo sieht aus fast wie ein Mandelstein; *Chantonnay* und *Mainz* theilen sich in braun und grau. *Hainholz* schliefst grofse Brocken von Krystallen und Eisenkugeln ein. Die *Pallasgruppe* schliefst in Eisennetzen Olivinkugeln ein. Die *Tolucesen* sind eine Gemenge von Eisen, Graphit, Magnetkies u. a. m. und endlich kommen wir bei den zahlreichen Eisenmeteoriten an, deren jeder in anderer Weise und anderen Verhältnissen viele meteoritische Substanzen meist Schwefeleisen und Graphitknollen in Eisen einhüllt. Wo man also den Blick hinwenden mag, überall erkennt man, dafs die Substanz der Meteoriten nichts weniger als einförmig, sondern dafs sie mechanisch vielfach zusammengesetzt ist, und diefs in so hohem Grade, dafs fast jeder Aerolith aus Hunderten oft Tausenden von Einzelkörpern besteht, die in ihm zu einem Ganzen vereint sind [1]).

1) Hr. Dr. Buchner sagt in seiner schätzbaren Schrift »die Feuermeteore« S. 106. »Reichenbach glaubt aus der eigenthümlichen Zusammensetzung des Hainholzer Meteoriten den Schlufs ziehen zu dürfen, dafs das Nickeleisen älteren meteoritischen Ursprungs, und dafs es später in die Silikatmasse eingeknetet worden sey«. So ausgedrückt würde diese Stelle mich in Widerspruch mit mir selbst bringen, ich kann daher nicht

Ueber die Mannichfaltigkeit der *Gestalt*, welche diese Einschlüsse besitzen, habe ich schon gesprochen; sie ist unendlich verschieden und gänzlich unbestimmt. Die *Farbe* ist häufig mehrfarbig, oder scheinbar einfarbig; sie stimmt nur selten vollkommen überein mit dem Muttergestein des Meteoriten, wenn man es so nennen kann; in den meisten Fällen ist sie wohl gleichnamig, jedoch dunkler oder heller in allen Abstufungen vom reinsten Weiſs bis zum vollkommnen Schwarz, jenes in *Bishopville*, *Juvenas*, *Stannern*, *Petersburg*, *Jonzac*, dieses in *Siena*, *Lontalax*, *Kaba*, in den Eisenmassen durch Graphit in *Kamtschatka*. Sie sind braun, in der *Mainzer*gruppe; gelb in der *Pallas*- und *Mässing*gruppe und überall wo Schwefeleisen vorkömmt; grün bei *Ensisheim*, tief blau in einem Exemplare von *Blansko*, hellgrün in mikroskopisch feinen Pünktchen in Poliz, Renazzo, Juvenas. Der *Gröſse* nach wechseln sie von mikroskopisch kleinen bis zu Wallnuſsgröſse, und geben den Meteoriten bald feinkörniges, rogensteinähnliches, bald grusartiges, bald conglomeratisches, bald ein ganz verwirrtes aus kleinsten und gröſsten Einschlüssen gemengtes unordentliches, breccienartiges und gänzlich ungefälliges Aussehen. Ihre *Härte* geht vom Zerreiblichen bis zum Glasritzen. In Betracht der *Einfügung* sind sie bald fest eingewachsen und mit dem Muttergestein unzertrennlich zusammenhängend, bald

unterlassen, sie zu berichtigen. Es ist dort von groſsen Olivinen und Eisenknollen die Rede, welche ich in dem Meteoriten von Hainholz zur Sprache gebracht und von denen ich zu zeigen versucht habe, daſs sie in dem Gesammtmeteoriten eingebettete selbstständige Individuen bilden, und in dessen Folge älter als die Grundmasse desselben seyn müssen; ausdrücklich habe ich angegeben, daſs die dort eingelagerten rundlichen bohnengroſsen Eisenknollen älteren Ursprungs seyn. Damit habe ich aber auf keine Weise gesagt, daſs überhaupt »das Nickeleisen älteren meteoritischen Ursprungs sey.« Im Gegentheile habe ich in allen meinen Arbeiten die Ansicht aufgestellt, daſs das Eisen in den Meteoriten im Allgemeinen der späteste ihrer Bestandtheile sey. Die eigenthümlichen Eisenknollen im Hainholz sind allerdings ein älteres Glied in diesem ungewöhnlichen Meteoriten *insbesondere*, aber nicht das Nickeleisen *im Allgemeinen* ist älteren, sondern umgekehrt jüngeren meteoritischen Ursprungs.

nur schwach damit verbunden, zuletzt so lose, daſs sie leicht mit dem Fingernagel herauszuholen sind, ja, besonders die runden, beim Zerbrechen des Steines von selbst herausfallen und ein kugelschaalenartiges glattes Lager hinterlassen; dieſs ist bei der ganzen II. Sippe der Fall, namentlich fast bei der ganzen *Benares*gruppe, der *Mässing*gruppe, bei *Weston, Borkut, Bremervörde, Parma* u. a. m. Man hat endlich ein chaotisches Gewirre von ungleichartigen Steinsubstanzen vor sich, in deren buntem Durcheinander man sich selbst mit Beihülfe des Suchglases nicht allzuleicht zurecht findet, zumal dann schwer, wenn man noch wenige Meteoriten zu sehen und mit Ruhe zu betrachten Gelegenheit gehabt hat. Aber gerade dieses scheinbare Gewirre giebt uns die köstlichste Gelegenheit zum tieferen Eindringen.

Man darf jedoch bei solcher Untersuchung sich nicht mit der bloſsen Bruchfläche begnügen. Sie giebt niemals erschöpfenden Aufschluſs über den innern Bestand eines gemengten Gesteines, sondern man muſs unerläſslich den einen und andern Bruch anschleifen und poliren. Dieſs Verfahren unserer Voralten ist zwar bei den Mineralogen in übelm Geruche, allein häufig ziemlich mit Unrecht. Beim Bruche nämlich trennen sich die Theile nach der Richtung des *locus minoris resistentiae* und auf den frischen unebenen Flächen werden nur diejenigen Gemengtheile sichtbar, welche der Trennung den wenigsten Widerstand entgegensetzten, d. h. es werden nur die weichern Theile sichtbar, die härteren Theile dagegen trennen sich nicht, bleiben ganz, sind von den weichern umhüllt und werden wenig oder gar nicht gesehen. Anders ist es, wenn man eine der Bruchflächen anschleift und polirt, da kommen dann die harten Theile daran. Der Schleifstein greift sie an, schlieſst sie auf, und die Politur legt sie dem Auge bloſs. Da kommen dann eine Menge Dinge und Verhältnisse derselben zu einander zum Vorschein, von denen man auf dem Bruche gar keine Ahnung hatte, und das Gefüge kommt zu Tage, von dessen Natur und Feinheit man sich auf dem Bruche keine

Vorstellung zu machen vermochte. Sicherlich ist diefs bei manchen Mineralien derselbe Fall; aber bei den Meteoriten ist es geradezu geboten. Bringt man dann solche polirte Flächen unter das Suchglas oder unter das Mikroskop, so geht in ihnen, nicht minder als in den Pflanzen, dem Beobachter eine neue, unerwartete Welt auf. So wenn man einen *Cabarras*, einen *Blansko*, einen *Wesely*, einen *Borkut* im Bruche zu Gesichte bekömmt, so hat man nichts als eine trübe, dunkelgrau, erdig aussehende formlose Masse vor sich, wie ganz anders sieht es aus, wenn diese Steine angeschliffen und polirt werden. Da steigen sie erst so zu sagen aus dem Erdboden heraus. Was vorher ganz trübe war, glänzt nun auf einmal mit einem blinkenden Eisennetz, öfters von dem feinsten Gewebe, Olivine und eine Menge Dinge kommen ans Tageslicht, von denen man zuvor keine Ahnung hatte, und die eingeschlossenen Körper bilden eine Zeichnung, in der ihre mannichfaltigen rundlichen und vieleckigen Formen klar auftreten.

Es entsteht nun die Frage, welche *Bedeutung* diese eingeschlossenen Körperchen, diese vom fast Unsichtbaren bis zu Wallnufsgröfse aufsteigenden mancherlei Einschlüsse im Hauptgesteine der Meteoriten haben? Und innerhalb der mancherlei Theilungen, in welche sie sich zerlegen läfst, will ich zunächst hier die abgesonderte aufwerfen, *in welchem Altersverhältnifs Meteorit und seine Einschlüsse zu einander stehen*? Sind die Einschlüsse älter, gleichzeitig oder jünger als die Grundmasse?

Man weifs, dafs fliefsendes gekohltes Eisen, wenn es erstarrt, Graphit ausscheidet, die Grundmasse ist also älter als sein Einschlufs, der sich erst beim Erstarren bildete. Man weifs, dafs aus einem nassen Klumpen Thon, wenn er Alaun enthielt, beim Eintrocknen Alaunkrystalle sich im Innern des Klumpen ausbilden. Man weifs, dafs sehniges Eisen bei längerer starker Erschütterung sich in krystallinisches verwandelt, dafs öfters erhitzte Metalle Krystallbildungen in ihrem Innern entwickeln. Hundert ähnliche Fälle hat die Physik verzeichnet. Und es läfst sich nun fragen,

ob unter einem oder andern solcher Fälle die Meteoriten mit ihren Einschlüssen zu subsumiren seyen oder nicht?

Um hierüber sich ein Urtheil bilden zu können, müssen wir die nähere Bekanntschaft mit den *Beschaffenheiten dieser Einschlüsse* machen. Wir wollen die Ausgezeichnetern davon hier durchmustern.

Beginnen wir mit dem einfachen Meteoriten von *Bishopville.* Er zeigt sich gleich auf den ersten Blick zusammengesetzt aus einer amorphen Grundmasse und unzähligen gröfseren und kleinern Knollen und Klumpen, die darin eingelagert sind. Sie erscheinen von mohnsaamenkleinen Körnchen, stumpfeckig, rundlich, elliptisch und jeglicher unregelmäfsiger Gestalt, bis zu groben Brocken, ja in ganzen Bänken von Gröfse eines Daumengliedes, ohne sichtbare Ordnung eingestreut, meist dicht aneinander geballt, und durch die Grundmasse untereinander verkittet. Die meisten, besonders die gröfsern, zeigen blätteriges Gefüge, sind in der Richtung dieser Blätter spaltbar und zerbrechlich, mit Schimmer auf den Spaltungsflächen, alles in Uebereinstimmung mit dem, was ich in meiner XI. Abhandlung über das Gefüge der Meteoriten auseinandergesetzt habe. Sie sind viel reiner als die Grundmasse, vollkommen weifs, kaum sieht man mit blofsem Auge hie und da ein fast unmerkliches fremdartiges Pünktchen darin. Zur chemischen Analyse eignen sie sich vor allen andern Meteoriten, und gewähren fast reine Potestäten; leider sind sie ein Material das theurer ist als Gold und daher zu gröfserer Verarbeitung wenig verfügbar. Unterm Mikroskope erscheinen sie einförmig weifs, mit seltenen äufserst kleinen schwarzen Pünktchen, die nichts anderes als Eisenoxyduloxyd sind, nur von viel gröfserer Feinheit, als sie in der Grundmasse vorkommen. Diese Knollen und Brocken erscheinen im ganzen Steine überall als Gebilde für sich, als Individuen, deren Aggregation durch die Grundmasse vermittelt ist.

Diese Grundmasse unterscheidet sich von den Knollen zunächst dadurch, dafs sie nicht knollig, sondern wie ein Cement auftritt, dafs sie die Knollen einhüllt, umfängt und

zusammenhält, dafs sie kein krystallinisches Gefüge im Ganzen, sondern körnigen, mitunter etwas blättrigen Bruch hat, und endlich am deutlichsten dadurch, dafs sie bei weitem nicht rein weifs, sondern durchsäet von schwarzen Körnern und von Linien derselben durchzogen ist, dafs sie für den ersten Blick grau erscheint. Sie ist also ohne allen Vergleich mehr gemengt als die Knollen.

Gehen wir nun von diesem einfachsten Falle weiter und betrachten wir in der II. Sippe die I. Gruppe mit dem Prototype von *Mauerkirchen*, so sind diese Steine alle, mit weniger Ausnahme (etwa von Macerata und vielleicht Vouillé) reich an eingeschlossenen kleinern und gröfsern Körpern von Vanillekornfeinheit bis zu der Gröfse von Erbsen, manche kugelrund, viele länglichrund, kegelförmig, unregelmäfsig abgerundet, linsenförmig, geigenförmig, Lemniskatengestalt, tafelförmig, einerseits zugerundet, anderseits eckig, abgerundet eckig, nicht wenige vollkommen eckig und kantig, brockig, durch alle regellose Gestalten fortlaufend bis zu völligem Fetzenaussehen. *Ch. Renard* hat mitunter linsengrofse runde Kugeln, *Kuleschofka* bis bohnengrofse genauere Sphäroïde, *Milena, Oesel, Czartorya* u. a. gleiche kleinere Kügelchen. Bemerkenswerth ist dann bei dieser grofsen Gruppe, dafs die meisten eingeschlossenen Körper in Farbe nicht gar viel verschieden sind von der sie einschliefsenden Grundmasse des ganzen Steines; sie sind zumeist graulichweifs, wie er selbst, oftmals um eine Schattirung dunkler, nicht selten auch um etwas lichter, meist matt und äufserst feinkörnig auf dem Bruche und es bedarf eines scharfen Anschauens, um ihre Umrisse überall gut zu gewahren. Nicht selten sind hellere und dunklere Einschlüsse gemengt, so dafs man sehr gut verschiedene Beschaffenheit auf den ersten Blick zu erkennen vermag. Auch sind sie einerseits fest genug eingewachsen, um sich nicht leicht auszulösen, anderseits weich genug, um gewöhnlich mit dem Steine zugleich entzwei zu brechen.

Kommen wir in dieser zweiten Sippe zu ihrer zweiten Gruppe mit dem Prototype von *Benares*, welchem *Clarac*,

Utrecht, Piney u. a. zum Verwechseln ähnlich sind, so finden wir da die Erscheinung stärker ausgesprochen. Die blassen Einschlüsse von der Art der ersten Gruppe kommen darin wohl auch, jedoch seltener vor, dagegen treten meist dunkle festere, häufig wohlabgerundete Kügelchen in zahlloser Menge auf, *Richmond* besteht fast ganz daraus, *Pultowa* ebenso. Diese unterscheiden sich von den vorangehenden durch dunklere Farbe, mehr Festigkeit und gröſsere Härte. Sie verlieren sich nicht so weit in allerlei unregelmäſsige Gestalten, sondern halten sich mehrentheils an das Kugelrunde, Länglichrunde und werden nur selten eckig. Sie schimmern auf dem Bruche, erreichen darauf nicht selten Fettglanz und brechen splitterig bis blätterig. Sie sind nicht fest, sondern mehrentheils nur lose eingewachsen, so lose, daſs sie bei Zerbrechen des Steines oft von selbst herausfallen und reine Kugelschaalen hinterlassen, in welche sie eingebettet waren, oder daſs sie mit dem bloſsen Fingernagel daraus ausgelöst werden können, dagegen sind sie so hart, daſs sie mit dem Steine in der Regel nicht brechen, sondern sich meist in ihrer Gänze erhalten und entweder herausfallen oder an der einen oder der andern Bruchfläche unverletzt stecken bleiben. Diese Kügelchen sind bestimmt zu unterscheiden von denen, welche die groſse Mehrzahl der ersten Gruppe ausmachen. Sie kommen dort wohl auch vor, aber sparsam und sehr vereinzelt, während umgekehrt hier die Einschlüsse der ersten Gruppe sparsam und vereinzelt auftreten. Die hier der zweiten Gruppe vorzugsweise eigenen Kügelchen kommen noch weiter in andern Sippen der Meteorsteine vor, namentlich stark vorragend in *Borkut, Kaba, Ohaba, Weston.*

Howard, der diese Kügelchen aus *Benares* auslöste und abgesondert sammelte, fand bei einer Analyse, der er sowohl diese, als auch die Grundmasse (Matrix, wie er sie nannte [1]), unterwarf, folgende Bestandtheile, die hier angeführt werden müssen:

1) *Philos. Trans.* 1802 und daraus in Gilbert's Ann. Bd. 41, S. 453.

	Grundmasse:	Kügelchen:
Kieselerde	50,00	48,00
Talkerde	15,00	18,00
Eisenoxyd	34,00	34,00
Nickeloxyd	2,50	2,50
	101,50.	102,50.

Beide bestehen also sichtlich aus einer und derselben Verbindung, und die Analyse unterstützt die Ansicht, dafs die erdigkörnige Grundmasse wenig anders sey, als das Abreibsel der geschiebartig abgestumpften und unregelmäfsig zugerundeten Kügelchen. — Mehrere Analytiker nehmen dieselben für Olivin in Anspruch, einige sind anderer Meinung; hier wollen wir die Frage nicht verhandeln, die mit der uns jetzt vorliegenden wesentlich nichts gemein hat.

In der dritten Sippe sehen wir kleine Abtheilungen wie die von *Seres, Madaras* und *Bremervörde* ganz vollgepfropft von gröfsern und kleinern, dunklern und hellern Einschlüssen jeder Art. Madaras hat nicht selten würfelige, länglichviereckige. Eine andere Abtheilung dort, die weifs- und graugefleckten von *Liponas* bis *Weston*, wozu in diesem Betrachte sich auch noch *Blansko* gesellt, zeigen *in grofsen Parthien* Einlagerungen von anders gearteten Substanzen als das Bindemittel; eine dritte mit *Okaninah* bis *L'Aigle* nebst *Cereseto* und *Berlanguillas* besitzen reichliche Einschlüsse in einer fast marmorisch geflossenen Grundmasse; diese mufs, da sie nicht tropfbarflüssig seyn konnte, staubförmig fein und nachgiebig gegen die festen Einlagerungen gewesen seyn. Eine vierte mit *Doroninsk* und *Agen* enthält mit der Grundmasse gleichförmige Einschlüsse, jedoch knollig abgesondert und wie in schwarze Häute eingehüllt.

In der vierten Sippe hat *Simbirsk* grofse krystallinische Körper eingeschlossen; *Ensisheim* besteht aus zahlreichen vielgestaltigen, dunkelgraugrünen Brocken in eine hellere Grundmasse marmorartig eingebettet.

In der fünften Sippe ist *Renazzo* ganz voll von runden und unrunden weifsen Kügelchen; bei *Kaba* gehen die runden schwarzen Kügelchen und weifsen Einschlüsse bis zu mifsgestalteten Fetzen.

Bei der sechsten Sippe weifs man kaum, was Einlagerung oder was Grundmasse ist, die rostbraunen einförmigen Parthien von *Chantonnay* und von *Mainz* sind beinahe gröfser, als die gemengten gewöhnlichen Meteorsteinantheile dieser eigenthümlichen Lokalitäten.

In der siebenten Sippe I. Gruppe erhebt sich *Hainholz* mit seinen schönen Eisenkugeln und mit den bis wallnufsgrofsen Olivinkrystallen über alle Seinesgleichen, selbst über die schönen Krystallisationen, die ich im Simbirsk wahrzunehmen Gelegenheit hatte, dann folgt ihm die Pallasgruppe, in welcher alle Genossen rundliche, theilweise regelrecht ausgebildete Krystalle von Olivin eingeschlossen enthalten. Die gröfsten, aber schadhaftesten besitzt *Atakama*, die kleinsten aber interessantesten bergen die wenigen Reste, die von dem edelsten aller Meteoriten, von *Bittburg* gerettet worden sind. — In der II. Gruppe stehen die Tolucesen; in diesen allen, deren sechs verschiedene Lokalitäten vor mir liegen, habe ich steinige Körper, unreine Olivine eingeschlossen gefunden, die von Mohnkorn bis über Bohnengröfse gehen.

Die achte Sippe führt uns 30 Eisenmeteoriten, alle in Widmannstetten'schen Figuren prangend, vor; vielleicht ohne alle Ausnahme enthalten sie Blätter, Kugeln, Kegel, Walzen, Klumpen von Magnetkies, von Graphit in der mannigfaltigsten Weise eingelagert. Am auffallendsten darunter stellen sich wohl die ausgebildeten Kegel von Magnetkies dar, die sich in *Burlington, Seeläsgen, Bohumiliz,* am schönsten aber in *Bemdego* eingebettet vorfinden. — Die vielen Knollen von Graphit, welche *Arwa, Cosby, Seeläsgen, Caryfort, Serier,* die *Tolucesen, Lenarto, Lokport* u. a. m. zeigen, sind auffallender Weise, bis jetzt immer formlos gefunden worden, der einzige Körper in den Meteoriten, der bis jetzt keiner Krystallisation hat Folge leisten wollen, der aber kleine und grofse Einschlüsse in den Eisenmassen bildet. Aufser diesen fängt man an noch andere steinige Körper von sehr geringer Gröfse in den Eisenmassen zu finden, und Hr. Wöhler hat uns bereits

Spuren von Mineralien ähnlich Rubin, Sapphir, himmelblauen und gelbbraunen Körperchen u. a. m. nachgewiesen, die in Eisen wie *Rasgata* sich eingeschlossen fanden.

In der neunten Sippe hat *Zacatecas* eine Menge kugeligen und wurmförmigen Magnetkies von Rabenkieldicke eingeschlossen. *Tarapaca* enthält in rundlichen Höhlungen Blei eingeschlossen. *Caryfort* hat reichliche Einlagerungen von grofsen Kiesen und Graphiten; kleine derlei enthalten *Tucuman, Senegal* etc.

Noch mufs ich *Blansko* nennen; in einem Exemplare, das ich vor 25 Jahren Berzelius schickte, und das vielleicht noch in Stockholm liegt, befand sich ein eingeschlossenes Fleckchen, etwa 1 Linie im Durchmesser, das vollkommen lasurblau war: eine ähnliche Erscheinung ist nirgend wieder vorgekommen, sie war wohl zu klein, um nähere Untersuchung zuzulassen.

Eine ähnliche Seltenheit findet sich in *Bishopville*, nämlich zerstreute platte Klümpchen von Gediegenschwefel, von der Gröfse einer halben Linse, schön blafs schwefelgelb, unschwer wahrzunehmen und von Hrn. Shepard zuerst beobachtet.

Die am *auffallendsten gemengten* Meteoriten sind offenbar die in der II. Sippe, Gruppe Mässing, zusammen gehörigen. In ihr kommen reichlich Einschlüsse von fast allen genannten Arten vor. *Bialystock, Lontalax, Siena* sind erfüllt von klaren runden, bernsteingelben Olivinen bis zu erdigen, formlosen Fetzen weifser und schwarzer Substanz. Die *gröfsten* Einschlüsse enthält die Stannerngruppe, ich besitze selbst einen *Juvenas*, worin eigrofse Antheile anders gearteten Gesteins eingeschlossen vorkommen und einen faustgrofsen Stannern, worin Einschlüsse fast die Gröfse eines Eies erreichen dürften.

Seither habe ich meistens nur von steinigen Einschlüssen gesprochen, welche die bei weitem gröfste Mehrzahl ausmachen; es kommen aber in gleicher Weise auch metallische Einlagerungen vor. Schon oben habe ich in dieser Beziehung von *Hainholz* gesprochen, der in eigenthüm-

licher Weise Kugeln eingeschlossen enthält, die fast ganz aus Eisen mit etwas Chlor bestehen. Aehnliches, in kleinerem Maafsstabe findet sich noch in andern Steinmeteoriten, und ist beobachtet worden in *L'Aigle* von Partsch, in *Barbotan* von Marquis de Drée, in *Weston* von Silliman jun., in *Wenden* und in *Linum* unweit Berlin von Hrn. Gustav Rose, in *Mainz* von Hrn. Gergens, (in *Schönenberg* von Hrn. Schaffhäutl), in *Macao, Tabor, Ensisheim, Apt* und *Blansko* von mir, in *Renazzo, Renard, Sales, Nashville* von verschiedenen andern. Was *Blansko* anlangt, so ist es merkwürdig, dafs ich unter andern ein Eisenkorn darin fand, das angeschliffen und geätzt einen Inhalt von Magnetkies, Eisentheile verschiedener Legirung und die Eigenthümlichkeiten Widmannstetten'scher Figuren entblöfste. In *Langres* hat Vauquelin metallisches Chrom gefunden, ich sah es in meinem kleinen Exemplare in Form metallischglänzender Kügelchen eingesprengt. Diese Metalleinschlüsse stehen jedoch *nicht immer* auf der Stufe der Selbstständigkeit individueller Entwicklung, als fremdartige Einlagerung in den Meteoriten, sondern sind öfters nur örtliche Anschwellungen des allgemeinen metallischen Bestandtheils des betreffenden Steinmeteoriten. Namentlich ist diefs der Fall bei Macao, Tabor, Ensisheim und Apt, was nicht übersehen werden darf.

Aus dieser *Zusammenstellung* allgemein verbreiteter Thatsachen geht nun hervor, dafs die Erscheinung fremdartiger Einschlüsse in den Meteoriten eine allen Fallorten gemeinsame, für die Gesammterscheinung der Himmelssteine eine Allgemeine ist, und somit für sie wo nicht ein Gesetz, so doch gewifs eine vielleicht ausnahmlose Regel ausmacht. In einzelnen Fällen ist die Beobachtung schon öfter gemacht worden, dafs Kügelchen, dafs kleine Putzen von Kiesen, dafs in einzelnen Meteoriten ein Gemenge von mancherlei ungleichartigen Trümmerstücken sich vorfinde. So hat Howard schon 1802 in *Benares* sehr genau Kügelchen und Matrix unterschieden; ähnliche Beobachtungen sind manche vorhanden und noch neuerlich hat Hausmann

in seiner schönen Abhandlung über den *Bremervörder* Meteoriten [1]), sein Aussehen bald variolithartig, bald porphyrartig genannt. Von den Kügelchen, die ihm darin auffielen und die beim Ausfallen auch Kugellager hinterlassen, sagt er, dafs er sie in ähnlicher Art noch an keinen andern Meteoriten bemerkt habe. Sie sind jedoch, wie wir wissen, überaus häufig, nur selten so rein und klar ausgebildet wie in Bremervörde und darum weniger in die Augen fallend. Wenn demnach die Einschlüsse als Einzelerscheinung manchen Beobachtern nicht entgangen sind, so ist doch unterlassen worden ihren Umfang zu untersuchen, sie in vergleichender Untersuchung zusammenzustellen, der Thatsache bis zu ihrer allgemeinen Bedeutung nachzugehen und auf die Schlüsse hinzuarbeiten, zu denen sie führen müssen.

Bis hierher haben wir die Einschlüsse, von denen die Meteoriten mehr oder weniger erfüllt sind, *in ihrer Gänze* und als Individuen betrachtet. Gehen wir nun einen Schritt weiter und untersuchen wir sie für sich *nach ihren Theilen*, da können wir in einigen wenigen Fällen schon mit dem blofsen Auge erkennen, dafs auch sie, so wenig als die Meteoriten, worin sie liegen, aus gleichartig einfacher Substanz bestehen. So besitze ich unter andern einen, einige Pfunde schweren *Madaras*, der auf einem natürlichen Bruche unzählige weifsliche Kügelchen zeigt. Eins davon hat aber nicht weniger als einen halben Zoll Durchmesser, auf dunkelbraunem Grunde weifsgrau und kreisförmig scharf abgegränzt. Mit blofsem Auge sieht man, dafs dieser kleine Binnenmeteorit eine Zusammensetzung von mannigfaltigen schwarzen, weifsen, grünlichen und graulichen, metallischglänzenden und erdigmatten Körperchen ist. Und wenn wir das zusammengesetzte Vergröfserungsglas zu Hülfe nehmen, so finden wir nicht ohne einige Ueberraschung wie unglaublich weit die Partition hier geht. Ich habe eine grofse Anzahl solcher Kügelchen und Einschlüsse aller Art unterm Mikroskope gehabt, bei 30- bis 50-facher linearer

1) Diese Ann. Bd. 98, S. 609.

Vergröfserung untersucht, und da von vielen Zeichnungen genommen wurden, so will ich einige davon hier mittheilen, da ohne anschauliche Darstellung man sich kein Bild von dem machen kann, was ich hier vorzuführen wünsche. Auf den Zeichnungen ist

Schwefeleisen mit Strichen bezeichnet:

Gediegeneisen mit eingeschlossenen gleichen Pünktchen:

Eisenoxyduloxyd mit schwarzen Fleckchen fortschreitend bis zu kaum sichtbar feinen freien Punkten;

Graue Substanz ist schattirt;

Weifse Substanz ist leergelassen.

Fig. 1 Taf. IV. *Juvenas*. Ein eingesprengtes rundliches hellgraues Fleckchen von 1 Linie Durchmesser wurde unter das Mikroskop gebracht. Es zeigte weifsen körnigen Grund, darin eine Menge tief schwarzer unregelmäfsiger Punkte eingestreut, einen grofsen und viele kleine gelbe metallglänzende Fleckchen, einen gröfsern mittelgrauen Fleck, und am Rande eine geschichtete dunkelgraue Stelle.

Der Einschlufs war also nicht einfach, sondern wie der grofse Stein zusammengesetzt ebenso aus weifser Grundmasse, aus reichlichem schwarzen Eisenoxyduloxyd, aus Schwefeleisen und aus hell- und dunkelgrauen unbekannten Körperchen. Die weifse Grundmasse nahm zunächst das ganze Sehfeld ein. Darin eingesprengt zeigten sich unzählige, scharfeckige, tiefschwarze Körnchen von Eisenoxyd, deren gröfstes scheinbare Mohnsaamengröfse hatte und die von da an sich verliefen durch alle Abstufungen bis zur Einheit des fast nicht mehr wahrnehmbaren. Die Gestalt davon war an keine Regel gebunden und nahm alle möglichen Figuren an; Tetraëder schienen viele darunter zu seyn. Das Schwefeleisen, ohne Zweifel Magnetkies, nahm einen ansehnlichen Raum ein, indem es erst einen grofsen Fleck, und dann unzählige kleinere bis zum Verschwindenden darstellte. Ueber die Natur einer gröfsern hellgrauen und einer dunkelgrauen geschichteten Masse vermag ich keinen Aufschlufs zu geben.

Sehr bemerkenswerth halte ich es, dafs die schwarzen

Pünktchen von Eisenoxyduloxyd nicht blofs in die Grundmasse eingesprengt sind, sondern auch in den eingesprengten beiden verschiedenartigen hellen- und dunkelgrauen gröfsern Körperchen sich vorfinden. Hierauf werden wir später zurückkommen.

In diesem in Juvenas eingesprengten hellgrauen Fleckchen finden sich also viele der Bestandtheile wieder vor, welche die ganzen Meteoriten ausmachen, nur in mikroskopisch verkleinertem Maafsstabe.

Fig. 2. *Stannern*, ein aschgraues einzelnes Fleckchen $1\frac{1}{2}$ Linien dick, Grund weifs; graue Substanz darin in gleichförmiger Vertheilung eingelagert; zahlreiche schwarze Eisenoxydkörner von verschiedener Gestalt und Gröfse, abnehmend bis zum verschwindend feinen unregelmäfsig zerstreut; mehrere Schwefeleisen eingesprengt.

Fig. 3. *Juvenas*, ein anderer grauer unrunder Einschlufs im Steine, $\frac{1}{2}$ Linie dick; dem Vorigen ziemlich ähnlich; die graue Substanz etwas sparsamer, aber schimmernd, in kleine Gruppen geschaart; Eisenoxyd in meistens sehr feinen Pünktchen sparsam vertheilt; Schwefeleisen in gröfseren Klümpchen.

Fig. 4. *Constantinopel.* Beiden vorangegangenen ähnlich. Die grauen Flecke im weifsen Grunde sämmtlich nach etwas gröfserem Maafsstabe ausgeführt; auch das Eisenoxyduloxyd in gröfseren Körnchen ziemlich gleichförmig zerstreut; Schwefeleisen fehlt.

Es ist merkwürdig, dafs die drei in Einer Gruppe beisammen befindlichen Meteoriten hier auch in ihren Einschlüssen eine eigenthümliche Aehnlichkeit der Bildung zeigen. — Daran reiht sich an ein Korn in

Fig. 5. *Bremervörde*, ein kleiner dunkelgrauer Fleck von einer halben Linie Durchmesser. Das Sehfeld umfafst ihn ganz, der leere Raum der Zeichnung ist von übrigen Steinen und hier unberücksichtigt. Weifser Grund, in Felder abgetheilt, welche graue Fleckchen einschliefsen. Eingestreut sind zahlreiche Körner von Eisenoxyduloxyd und einige gelbe Schwefeleisen.

Fig. 6*a* und *b* sind zwei *Nashville*, beide unrunde hellgraue Einschlüsse in einem weifslichen Steine. Sie zeigen weifsen Grund; darin eingesprengt Klümpchen von bleigrauer schimmernder Substanz; Schwefeleisen von gleicher Gröfse; Eisenoxydkörner herab bis zu den feinsten Pünktchen; endlich metallische Eisenpartikel.

Auch hier zeigt sich Eisenoxyd eingehüllt in Schwefeleisen und in grauer Substanz.

Fig. 7. *Hartfort.* Eckiges hellgraues Korn. Weifser Grund; viele ungleiche Eisenoxydpunkte; reichliche Flecke von Schwefeleisen.

In Letzterem wiederum eingeschlossenes Eisenoxyd.

Fig. 8. *Renard.* Zwei eckige Einschlüsse.

» 9. *Lissa*, hellgrauer unrunder Einschlufs.

» 10. *Oesel*, weifsgrauer unregelmäfsig geformter Einschlufs.

» 11. *Milena*, hellgrauer rundlicher Einschlufs.

» 12. *Borkut*, von Leydolt gezeichnet, dunkelgraues Kügelchen.

» 13. *Forsyth*, länglich runder Einschlufs.

Diese sechs Einschlüsse, $\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{2}$ Linien Durchmesser, enthalten reichlicher oder sparsamer, gröfser bis verschwindend kleine in schneeweifser Grundmasse eingesprengte schwarze Körner von Eisenoxyduloxyd, von grauer Substanz, von Schwefeleisen und theilweise von Gediegeneisen.

Fig. 14. *Chantacapur*, *a*) ein länglicheckiger grauer Einschlufs,
b) ein halbrunder weifser Einschlufs.

Der Erstere schliefst sich mit seinen vielen grauen Fleckchen auf weifsem Grunde an die Stannerngruppe an; diese Fleckchen sind etwas kleiner und weniger zahlreich, dagegen tritt mehr Schwefeleisen auf. — Der zweite hat in weifsem Grunde kaum einige Körnchen Eisenoxydul; dazwischen fast unsichtbar kleine zahlreiche schwarze Pünktchen.

Fig. 15. *Favars*, ein kleines weifses Fleckchen von $\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser. Darauf einige schwarze Pünktchen

von Eisenoxyduloxyd. Seitwärts ein Flitterchen Schwefeleisen.

Fig. 16. *Renazzo.* Von diesem interessanten Meteoriten brachte ich drei verschiedene Einschlüsse unter das Mikroskop, 1 bis 1½ Linien im Durchmesser.

a) einen ganz weifsen,
b) einen graulichen,
c) einen grauen.

Der Erstere blieb unter der Vergröfserung schneeweifs und zeigte nur einzelne schwarze Eisenoxydpünktchen von solcher Feinheit, dafs die Zeichnung sie so zart nicht wiederzugeben vermag.

Der Zweite näherte sich wieder der Stannerngruppe, und zwar kam er sehr nahe *Constantinopel*, mit den im weifsen Grunde gleichförmig vertheilten graulichen Flecken und dem dazwischen eingesprengten Eisenoxyduloxyd.

Der Dritte zeigt etwas ganz ungewöhnliches, eine Menge netzförmig sich kreuzender gerader Linien zwischen grauer Substanz; ich wage nicht eine Meinung darüber auszusprechen. Sie deuten auf Krystallisation.

Fig. 17 *a* und *b* Taf. V. *Bremervörde*, ¼ Linie Durchmesser. Weifse Kügelchen. Lösen sich unterm Mikroscope in zwei reinweifse Fleckchen von unregelmäfsiger eckiger Gestalt auf, in deren Einem ein Körnchen Eisenoxydul sitzt.

Fig. 18 *a* und *b* *Capland.* Ein ganz weifser und ein weifsgraulicher rundlicher Einschlufs. Ersterer löste sich in einen gröfsern und kleinern auf, beide fast rein weifs und nur mit äufserst feinen frischschwarzen Pünktchen besäet, endlich weit feiner, als die Zeichnung sie geben kann. Der Andere besafs auf rein weifsem Grunde graue Fleckchen und eine Anzahl Eisenoxydkörner.

Fig. 19. *Blansko.* Ein weifses rundliches Korn von 1 Linie Durchmesser. Blieb unterm Glase kreideweifs, besäet mit kaum erkennbaren, aber zahlreichen schwarzen Pünktchen.

Bis hierher betrachteten wir nur Einschlüsse in Meteo-

riten, deren Gemenge keine merkbare Regel der Ablagerung befolgte und worin die verschiedenen Bestandtheile unter einander ordnungslos zerstreut schienen. Es haben sich bei meinen Untersuchungen aber auch solche herausgestellt, in welchen der Inhalt der Einschlüsse mehr oder minder deutliche Spuren einer gewissen Lagerungsordnung erkennen liefs, und zwar war diefs das Gesetz der Schichtung; ich habe diefs früher an den ganzen Steinmeteoriten nachgewiesen, hier kommen wir bei einer Bestätigung desselben in den winzig kleinen Kügelchen und Einschlüssen derselben an. Die folgende Reihe von Beispielen liefert die Thatsachen dazu, die wir hier betrachten wollen.

Fig. 20. *Poliz*. Ein hellgrauer unrunder Einschlufs von Mohnkorngröfse. Er enthält auf weifsem Grunde ziemlich viel gelbes Schwefeleisen; stärkere und gröbere unregelmäfsig eingesprengte Eisenoxydulkörner, die wieder bis zur äufsersten Feinheit sich verlaufen; viel metallisches Eisen und graue Flecke. Das Schwefeleisen bildet einen Streifen, der diametral mitten durch das Kügelchen läuft.

Fig. 21. *Blanskow*. Ein rundes Kügelchen, tiefgrau, mitten entzwei gebrochen. Auf dem Bruche blätterig, und nach der einen Seite stratificirt. Metallisches Eisen kommt auf zwei Stellen vor, die Masse ist mehr und minder dunkelgrau, und deutlich geschichtet.

Fig. 22. *Siena*. Ein eckiger schwarzgrauer Einschlufs von $\frac{1}{7}$ Linie. Auf weifsem Grunde, in welchem viele Eisenoxydulkörner verschiedener Gröfse eingesprengt sind, liegt eine graue blätterige Masse, die keine kleinere Eisenoxydulkörnchen, dagegen gröfsere Flecke Schwefeleisen und ein vereinzeltes gröberes Korn von Eisenoxyd enthält.

Fig. 23. *Stannern*. Grauer rundlicher Einschlufs. In diesem kommt die weifse Grundmasse nur inselweise vor, und ist anscheinend bedeckt von grauer Substanz, die ein blätteriges streifiges Ansehen hat, wie die Vorige. Eisenoxyduloxyd von jeder Gröfse des Korns findet sich zahlreich eingesprengt sowohl in der grauen Substanz, als auch stellenweise in der weifsen.

Fig. 24. *Favars.* Zerbrochenes schwarzes Kügelchen von 1 Linie Durchmesser. Schiefrige graue Masse mit Inseln von weiſser Grundmasse, nahezu wie Fig. 23. Stannern, doch ohne sichtbares Eisenoxydul.

Fig. 25. *Constantinopel.* Ein eckiger dunkelgrauer Einschluſs. Im Wesen wenig verschieden von Fig. 5 Constantinopel, und nur darin davon abweichend, daſs die graue Masse in ihren einzelnen Klümpchen länglich gezogen und diese alle in einerlei Richtung stratificirt sind, wodurch das Ganze ein geschichtetes Aussehen bekommt. Die grauen Theile schimmern unter dem Vergröſserungsglase.

Fig. 26. *Bachmut.* Hellgraues unrundes Körperchen von $\frac{1}{2}$ Linie Dicke. Weiſse Grundmasse; reichlich Schwefeleisen; Eisenoxyduloxyd in tausenden meist äuſserst feinen Pünktchen; dieſs selbst in Schwefeleisen eingesprengt. Hier finden sich zwei deutlich parallele Streifen von Eisenoxydkörnchen.

Fig. 27. *Renard.* Ein runder weiſslicher Einschluſs von 2 Linien Durchmesser in blaulichweiſsem Gesteine. Kreideweiſser matter Grund mit sparsamen Schwefeleisenkörnchen; neben wenigen gröſseren Eisenoxydklümpchen eine millionenfache Saat der feinsten Pünktchen hiervon; auf mehreren Stellen sind sie zu geradlinigen Streifen zusammengethan, welche die geschichtete Ablagerung der Masse verrathen.

Fig. 28. *Zaborschiza.* Hellgraues rundes Kügelchen. Versehen mit metallischem Eisen, reichlichem Schwefeleisen, grauer Substanz und Eisenoxyduloxydpunkten von verschiedener Gröſse, die in die allerfeinsten Pünktchen übergehen, und dieſs in einer Lagerung, in welcher sie die weiſse Grundmasse in unzähligen feinen, vollkommen parallelen Streifen durchziehen und ihm dadurch das Aussehen vollständiger Schichtung verleihen.

Fig. 29. *Czartorya.* Hellgrauer unrunder Einschluſs. In weiſsem Grunde eine ähnliche Saat von Millionen der feinsten schwarzen Pünktchen Eisenoxyds, worunter nur vereinzelte gröſsere Körnchen nebst einigen Schwefeleisen-

punkten. Das Ganze ist durchzogen von vielen streifig und parallel gereihten schwarzen Pünktchen.

Fig. 30. *Yorkshire.* Hellgrauer eckiger Einschlufs von einer Linie Durchmesser. Mit dem Vorangehenden in allen Stücken übereinstimmend, nur stärker ausgeprägt, die schwarzen Pünktchen etwas stärker und deren Schichtungsparallelismus deutlicher ausgesprochen.

Fig. 31. *Kaba.* Ein eckiger fetzenartiger Einschlufs von einer halben Linie Dicke. Weifse kreideartige Grundmasse, in dem schwarzen Steine da und dort vorfindlich. Der auf der Zeichnung rechts und links leergelassene Raum ist schwarze Steinsubstanz. Die weifse Grundmasse trägt einige Schwefeleisenpünktchen und eine Unzahl schwarzer Pünktchen von Eisenoxyd, die es wie ein Schleier bedecken, dabei aber durchaus in geschichtetem Parallelismus abgelagert sind.

Fig. 32. *Mauerkirchen.* Unrundes hellgraues Kügelchen, von 1½ Linien Durchmesser. Weifse Grundmasse. Zahlreiche kleine Schwefeleisenpunkte. Gröbere Eisenoxyduloxydklümpchen fortschreitend in der Verkleinerung bis zum Unkenntlichen; stellenweise zu Nestern angehäuft: alles zu den zartesten Streifen unendlich feiner Schichtung geordnet und gefügt.

Einige Meteoriten mit merkwürdigen Einschlüssen und Kügelchen unter andern Pultawa, Simbirsk, Ohaba, Bialystock, Nobleborough, Oahu u. a. m., deren genaue Untersuchung jetzt ein wissenschaftliches Bedürfnifs ist, liegen im kaiserlichen Mineralien-Cabinet zu Wien, sind aber leider unter den gegenwärtigen ungünstigen Verhältnissen gründlichen Studien unzugänglich [1]).

1) Unlängst machte Hr. Haidinger in diesen Annalen einen beleidigenden Ausfall auf mich in Bezug auf gewisse von mir öffentlich zur Sprache gebrachte bedauerliche Gebrechen in dem Statut des Wiener k. k. Hofmineralien-Cabinets und dessen nachtheilige Handhabung, in deren Folge ein Besucher sich dort leicht Mifsliebigkeiten ausgesetzt sieht, wie solche auch thatsächlich mir selbst mehrmals widerfahren sind. Da man jetzt aber in Oesterreich viel von Reformen alter Mifsbräuche reden hört, so

Es finden sich demnach unter den untersuchten Meteoriten *dreizehn*, deren Einschlüsse mehr oder minder deutlich geschichtet sind.

Aufser den angegebenen Bestandtheilen findet sich bisweilen noch ein *papageigrüner* Körper vor. Er erscheint in sehr kleinen würfeligen Fleckchen mit lebhafter Farbe und von der übrigen Substanz scharf abgegränzt. Er fand sich in Einschlüssen von *Renard*, *Renazzo*, zwei *Bremervörde* und *Poliz*, in allen sechs Fällen in gleicher Farbenhöhe und gleicher Schattirung. Er ist sichtlich eine selbstständige Substanz, möglicherweise einer Chromverbindung, überall zu klein, um mit freiem Auge wahrgenommen werden zu können, aber für künftige Weiterforschung doch merkenswerth genug.

Da die mikroskopischen Körperchen der Einschlüsse so klein sind, dafs nicht daran zu denken ist, sie zu isoliren und einzeln ihren Bestand zu untersuchen, es somit unmöglich wird, sie direct als das zu erkennen, was sie stofflich sind, so werde ich mich hier noch darüber zu rechtfertigen haben, nach welcher Diagnose ich mir einige derselben zu bestimmen erlaubte. Zunächst *Schwefeleisen* erkennen wir an seiner gelben Farbe, seinem Metallglanze und seinem Bruche, ob Schwefelkies oder Magnetkies mufs dahingestellt bleiben. — Die *weifse Grundmasse* besteht nach den HH. Rammelsberg, G. Rose und vielen andern in vorwaltender Menge aus Talkerdesilikaten, woran nicht selten Kalk und Thon theilnehmen. Welches diese

schien es wohl an der Zeit, auch an Recht und Pflicht zwischen Custodie und wissenschaftlichem Publikum zu erinnern. Hr. Haidinger steht lediglich in keiner amtlichen Beziehung zu den dortigen Sammlungen und ihrer Verwaltung; es ist auffallend, wie er sich in eine Angelegenheit einmengen kann, welche ihn einfach nichts angeht. Die Materie selbst nun aber, um welche es sich hier handelt — berührt er nicht, weifs meine Beschwerden mit keinem Worte zu widerlegen, dagegen in Ermangelung aller Rechtfertigungsgründe greift er zu dem gewöhnlichen Mittel leerer persönlicher Angriffe auf mich. Ich halte es für eine Pflicht der Achtung, die ich dem Leser schuldig bin, schweigend über Unzukömmlichkeiten dieser Art hinwegzugehen.

Verbindungen im Besondern aber seyen, darüber schwebt noch Dunkelheit und Leymerie hat aus Anlaſs des Meteoriten von Clarac in den *Comptes rendus* Bd. 247 gegen Hrn. Damour das Miſsliche dargethan, das vor der Erschliefsung bestimmter Mineralkörper aus einem unbestimmten Gemenge durch Rechnung unzertrennlich scheint. Ich habe es darum auch nicht gewagt, von dieser Verwicklung anders zu reden, als von der weiſsen Grundmasse. — Wir haben dann die *schwarzen Körperchen*, welche ich überall für Eisenoxyduloxyd nahm. Der Farbe, an dünnen Rändern bräunlichschwarz durchscheinend, dem Glanze und übrigen Aussehen nach könnten sie ebenso gut aus Augit, Hornblende oder einem ähnlichen Körper bestehen. Sie sind jedoch unterm Mikroskope allenthalben sehr gleich von Ansehen, stets scharf abgegränzt gegen die weiſse Grundmasse, immer von derselben Farbenschattirung, dem gleichen Glanze, aller Orten überaus klein und nur durch Anhäufung von Individuen mit scheinbarer Gröſse auftretend. Sehr schön ausgebildet kann man dieſs in *Bishopville* finden; in diesem weiſsen Steine ist nichts von Belang vorfindlich als die schwarzen Körperchen bald vereinzelt, bald zu Gruppen, bald zu Bänken aggregirt. Die Analyse, die Hr. Sartorius v. Waltershausen darüber bekannt gemacht hat, liefert aber nichts, als farblose Erdarten und Eisenoxydul. Daraus folgt unmittelbar, daſs die schwarzen Körperchen nichts anders als dieses seyn können. Einen zweiten Belag liefert Howard in seiner Analyse des Meteoriten von *Benares*. Er sammelte mit groſsem Fleiſse eine Anzahl der darin reichlich vorkommenden dunkelgrauen Kügelchen und fand in denselben, wie schon oben erwähnt, nichts als Kiesel und Talkerde, etwas Nickel, aber 34 Proc. Eisenoxyd. Diese Kügelchen zeigen unterm Mikroskope zahllose schwarze Pünktchen, und diese können der Analyse zufolge aus nichts bestehen, als aus Eisenoxyd. — Einen dritten Belag lieferte Proust [1]) schon vor 60 Jahren am Meteoriten von *Siena*. Er erklärte die

1) *Journ. de Physique Tom* 60, *p.* 185, vom Jahre 1805.

Grundmasse für durchaus weiſs, aber graugefärbt durch nichts anderes, als durch »eingestreute schwarze Körnchen von Eisenoxyd.« Einen vierten Belag endlich entlehne ich von **Berzelius**, der in seinen vortrefflichen Analysen der Meteorite von *Lontalax* und von *Alais*, die darin zerstreut vorkommenden feinen schwarzen Körnchen durchweg für Eisenoxyduloxyd erklärt. Auffallend ist, daſs dieſs Mineral in den Meteoriten niemals zu einem gröſsern Körper vereinigt erscheint, wie etwa der Olivin, der Magnetkies, der Graphit, das metallische Eisen u. s. w., sondern in feinen abgesonderten Körnchen, Kryställchen, die sich zwar stellenweise anhäufen, nirgends aber unter sich zu einem ausgedehntern Ganzen zusammengehen. Diese ausnahmlose Uebereinstimmung des Vorkommens und der äuſsern Eigenschaften, gestützt durch obige gründliche Autoritäten, lieſsen mir keinen Zweifel zu, die wohl charakterisirten schwarzen Körnchen überall, wo sie auftreten, für Eisenoxyduloxyd zu nehmen. — Die *grauen Flecke* endlich, die in vielen Meteoriten-Einschlüssen unerklärt übrig bleiben, muſs ich besonders in Hinsicht ihres Materials unbestimmt stehen lassen; sie werden sich, bei genauer Untersuchung, wie die Nebelflecke am weiten Himmel, so in den engen Einschlüssen der Meteoriten in ein Heer von feinsten schwarzen Körnchen Eisenoxyds in weiſsem Grunde eingebettet, auflösen. Den Vergleich des Gröſsten mit dem Kleinsten mag man mir nachsehen, wir haben an den Meteoriten doch mit nichts anderem als mit Sternen zu thun, wie klein sie auch seyn mögen.

Wir haben nun einschlieſslich Madaras von 33 *verschiedenen Meteoriten* Beispiele von Einschlüssen vor uns, theils runden, kugelförmigen, theils abgerundeten von mancherlei Gestalten, theils eckigen unregelmäſsigen Figuren, sämmtlich von der Gröſse von einer Viertel-Linie bis zu höchstens sechs Linien Durchmesser; an allen ohne Ausnahme machen wir die Wahrnehmung, daſs, so klein sie auch sind, dennoch kein einziger einfach aus einer einzigen Substanz besteht, sondern daſs sie sämmtlich unterm Vergröſserungs-

glas sich zusammengesetzt zeigen, in der Regel aus einer weifsen Grundmasse, in welche eingesprengt Schwefeleisen, metallisches Eisen, Eisenoxyduloxyd, eine graue Substanz und ein hellgrüner Körper vorkommen. Vergleichen wir diese Körper mit denen der ganzen Meteoriten, in welche sie als kleine vereinte Einschlüsse vorkommen, so finden wir, *dafs sie ganz dieselben sind, aus welchen überhaupt alle Meteorsteine bestehen.* Es ergiebt sich demnach, dafs die Einschlüsse chemisch aus nichts anderem bestehen und mechanisch ebenso zusammengesetzt sind, wie das Muttergestein, in welchem sie eingelagert sind, mit dem einzigen Unterschiede, dafs ihre Bestandtheile unendlich viel feiner und mikroskopisch klein sind. Sie repräsentiren mithin den Muttermeteoriten im stark verkleinerten Maafsstabe, und sind somit nichts anderes, als *selbst wieder kleine Meteoritchen eingelagert in Grofsen*, zu deren integrirenden Bestandtheilen sie sich hingeben.

Aber noch sind wir nicht am Rande, ich habe an mehreren Orten schon erwähnt, dafs *in den Bestandtheilen* der Tochtermeteoritchen noch einmal unterscheidbare wohlbegränzte Körperchen, fertige Gebilde, eingesprengt vorkommen. So in *Juvenas*, in *Nashville*, in *Hartfort*, *Renard*, *Borkut*, *Capland*, *Poliz*, *Siena*, in *Stannern* und *Bachmut*, und sicherlich noch in vielen anderen, wenn ich emsig nachgesucht hätte, ja vermuthlich in den Einschlüssen aller Meteoriten. Einem merkwürdigen Beispiele bin ich an *Tabor* begegnet. Ein schönes rundes Kügelchen $1\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser war in der Mitte entzwei gebrochen. Es zeigte sich, dafs es aus einer Kapsel bestand, deren Hohlraum von anderer Substanz ausgefüllt war, als die Schaale. Das Füllsel erschien dem unbewaffneten Auge als eine weifse kreideartige Substanz. Die Kugelschaale bestand aus dem gewöhnlichen dunkeln, grünlichgrauen, harten Stoffe; den zarten Inhalt nahm ich behutsam unters Mikroskop. Mit der bisher gebrauchten Vergröfserung von 30 bis 50 Linien war nichts auszurichten, ich mufste bis auf 310 steigen, bevor ich Deutlichkeit erreichte. Dann fand ich dann wie-

der schöne weiſse körnige Grundmasse, durchsichtig und krystallinisch, zahllose feinste Kryställchen von gelbem Schwefeleisen, gelbe und dunkelgrüne Körperchen von Ansehen des Olivins, und eine reichliche Anzahl von unendlich feinen tiefschwarzen Pünktchen, scharf von der weiſsen Grundmasse abgegränzt, völlig gleich von Aussehen den Eisenoxyduloxydkörnchen, die wir tausendmal gröſser längst kennen. Was haben wir also da? wiederum nichts anders als einen äuſserst kleinen aber vollständigen Meteoriten rundum eingeschlossen in ein Kügelchen, wie sie in der Benaresgruppe in Unzahl vorhanden sind. Wie hier die ganzen Kügelchen, so bestand da die Schale der Taborkügelchen aus Olivin, das einen mikroskopischen ganzen Meteoriten in sich barg, den winzigsten unserer ganzen Untersuchung. Es ist dieſs aber nicht der einzige Fall, der mir aufstieſs, einem ganz gleichen gefüllten Kügelchen begegnete ich in *Parma*, andere, die ich aber nicht weiter zergliederte, in *Slobodka, Jonzac, Milena* und *Clarac*, von *Madaras* habe ich das ähnliche schon oben auseinandergesetzt. Wir gelangen damit auf *die dritte Stufe der Einschachtelung selbstständiger Gebilde* in der Zusammensetzung der Aërolithen.

Ob wir damit die Gränze erreicht haben? — ich glaube nicht. Und wenn ich die unmeſsbare Einheit der Eisenoxydpünktchen erwäge, so sehe ich die Natur hier so tief ins Kleinste fortschreiten, daſs es mit diesen feinsten selbstständigen Bildungen hinabwärts ebenso ins Unendliche geht wie mit den Gestirnen hinaufwärts.

Wie weit das nun fortgehen mag ins Unsichtbarkleine, ist hier nicht zu erschöpfen und bleibt anderweitigen künftigen Untersuchungen anheimgestellt; aber wir sind nun dahin gelangt, dargethan zu haben, daſs das breccienartige Gebilde, aus welchem, mehr oder minder ausgesprochen, alle unsere Meteoriten bestehen, eine Zusammensetzung ausmacht von einem Hauptgesteine, in welches eingeschlossen sind kleine Steinchen von ähnlicher Beschaffenheit, in welchen oftmals noch einmal dieselbe Erscheinung sich wiederholt, mit andern Worten, daſs in den gemeinen Meteoriten klei-

nere Meteoriten eingeschlossen sind, in denen sich abermals noch viel kleinere Meteoritchen eingewickelt vorfinden, so dafs wir schliefslich sagen können, wir sind zu der Erkenntnifs gelangt, in Einem Steinmeteoriten dreierlei Alter von Meteoriten unterscheiden zu können, im jüngsten Alter die bekannten Steine, im nächst ältern die Einschlüsse in ihnen, und im höchsten Alter die Einschlüsse in diesen Einschlüssen, die wiederum noch nicht einfach sind.

Woher rühren nun diese Einschlüsse, diese Kügelchen, diese Einschlüsse in Einschlüssen? Partsch in seiner kleinen Schrift: »Die Meteoriten im k. k. Hofcabinete zu Wien« nennt sie überall »Ausscheidungen«, welcher Bezeichnung sich noch jetzt dort die HH. Hörnes, Haidinger u. a. bedienen, und zwar in dem Sinne, wie man Leucite aus Laven, Zeolithe aus Basalten, Alaun- oder Salzkrystalle aus damit geschwängertem Lehmbrei auskrystallisirt annimmt oder erkennt. Diese Ansicht setzt als Vorbedingung, dafs die Gesammt-Materie der Meteoriten früher flüssig gewesen. Feuerflüssig kann sie nicht gewesen seyn, es könnten nicht nachher Gediegeneisen und Schwefeleisen darin nebeneinander auftreten. Von Wasserflüssigkeit kann keine Rede seyn, nicht blofs weil Wasser nicht vorhanden ist, nicht einmal in Hydraten, sondern weil unter 50 bis 90 Grad des Centesimalthermometers des Weltraums daran nicht zu denken ist. In luftförmiger Flüssigkeit sind Ausscheidungen fester Körper im festen Körper der Meteoriten auf keine zulässige Weise denkbar. Wie sollte also das Monstrum beschaffen gewesen seyn, unter dessen Einflufs Beweglichkeit der nähern Bestandtheile soweit stattgefunden haben sollte, dafs innerhalb der Zusammensetzung der Meteoriten neue, ähnlich gebaute, ebenfalls zusammengesetzte Meteoritchen, und in diesen noch einmal ein Diminitivum solcher Structur ausgeschieden wurden? Hier stofsen wir auf Widersprüche, welche die Bezeichnung »Ausscheidungen« als irreleitend und somit als unpassend verwerfen. Eine andere Erklärung könnte man auf Grund der Erscheinung versuchen wollen, dafs sehniges Eisen durch langdauernde

Erschütterung wie bei Eisenbahnwagenaxen oder durch wechselnde oder anhaltende mäſsige Erwärmung in krystallinisches sich ausbildet Erstens finden solche Zustände bei den Meteoriten auf ihrer Bahn nicht statt, zweitens könnte, wenn gleichwohl irgend in einer Vorzeit möglicherweise Aehnliches stattgefunden hätte, daraus vielleicht ein *allgemeiner* krystallinischer Zustand etwa hervorgegangen seyn, nicht aber im Besondern mechanisch eingeschlossene runde, abgerundete und unregelmäſsig eckige Bröckchen der verschiedensten Mengung, Mischung und Gestalt, die regelmäſsig in einander geschachtelt, mit jeder höhern Stufe an Feinheit der mannichfachen Bestandtheile sich potenciren. In jedem Kügelchen, in jedem Bröckchen erkennt man eine eigene Thätigkeit seiner ursprünglichen Bildung. Keines ist dem andern vollkommen gleich. Bald sind sie dicht (Macerata), bald körnig (Langres), bald griesig (Lontalax), bald blätterig (Simbirsk), bald aus ungleichen Schichten superponirt (Czartorya), bald glasig durchsichtig und wasserhell (Siena), bald trübe bis schwarz (Kaba); sie laufen durch alle Farben und Schattirungen, und vom Zerreiblichen (Aumieres) bis zu Quarzhärte (Hainholz). Sie gehen also nicht aus einerlei, sondern aus verschiedenen aus mannichfaltigen Thätigkeiten der primitiven Kräfte und Stoffe hervor.

Soweit wir nun mit Hülfe von Schlüssen aus den vorliegenden Thatsachen bis jetzt vorwärts zu dringen vermögen, so sind wir berechtigt, für die Entstehung dieser Einschlüsse und die sie einschlieſsenden Meteoriten zu der schon bei andern Anlässen unterstellten Hypothese zurückzugreifen, daſs alle Materie überhaupt im Ursprunge in gasförmigem Zustande die Welträume erfüllt habe; daſs die Gasatome zu greifbaren Gebilden, zu Molekeln, sofort zu jenen äuſserst feinen Krystallen zusammengegangen seyen, welche wir, an der weiſsen Grundmasse am deutlichsten in der schwarzen Eisenoxyduloxyd- und gelbglizzernden Schwefeleisenpünktchen *zuerst greifbar*, als erste Gebilde der Schöpfung, mit menschlicher Erkenntniſs erreichen. Diese Erstlingserzeugnisse alles materiellen Daseyns, mit der Präde-

termination zur Vereinigung, haben den gegenseitigen Antrieben der Schwere, der Affinität, der Polarität Folge leisten müssen; sie haben sich genähert und zu krystallinischen Bildungen aus homogenem Stoffe vereinigt. Viele darunter sind klein, viele äufserst klein geblieben; andere sind angewachsen zu Mohnkorn-, zu Erbsen-, ja bis zu Wallnufsgröfse (Hainholz, Cosby u. a.). Diese aus homogener Substanz bestehenden verschiedenen Krystalle haben sich in heterogener Verbindung geschaart zu kleinen Klümpchen, die ihrem jetzig zerrütteten Aussehen nach offenbar vielfach gröbliche mechanische Mifshandlungen, Reibungen, Brechungen und Zurundung im Laufe langer Zeiten erlitten haben, Sie wurden sofort die Beute einer ähnlichen Bildung von gröfserem Maafsstabe und in diese eingeschlossen. Derselbe Hergang wiederholte sich zum dritten Male u. s. f., die Einschliefsenden sammt ihren Inclusen wurden wiederum zu Eingeschlossenen, und so gab immer eine kleine meteoritische Concretion sich als Material zu einer gröfsern her, die, fast wie in der organischen Welt, wachsend anschwoll, bis sie endlich bei uns als ein vom Himmel fallender breccienartiger Block in den Erdboden einschlug.

Rückblick.

Indem wir damit die Einschlüsse in ihrem hauptsächlichsten Vorkommen und in ihrer mehrfachen Ineinanderschaltung durchsucht haben, liegt uns noch ob, die Ergebnisse zusammen zu stellen und die Schlüsse, die sich daraus ziehen lassen, in geordneter Reihe vorzuführen. Diese fallen nun dahin aus, dafs

1) die *trümmer- und geschiebartigen Einschlüsse* in allen Meteoriten, welch verschiedener Art, von welch verschiedenen Orts- und Zeitfällen, von welch verschiedenem Aussehen, Einfarbigkeit, gleichförmigem Bruche, Korn, Gröfse, Einlagerungsart, von welchem Anschein von Einförmigkeit jeder Art oder von Brecciengemenge sie auch seyn mögen, niemals, auch *kein einziger, ein mineralogisch einfacher Körper, keiner ein ungemengter*

näherer Bestandtheil der Meteoriten überhaupt sey; dafs wie homogen ihre Substanz für das blofse Auge auch immerhin seyn möge, sie dennoch alle, und wenn sie auch nur Vanillekorn grofs sind, ohne Ausnahme bei einer starken Vergröfserung in ein Gemenge von mehreren nähern Bestandtheilen von mechanischer Zusammenfügung zerfallen.

2) Ja dafs selbst diese näheren Bestandtheile derselben nicht selten *noch einmal Einschlüsse des zweiten Grades* in sich enthalten, z. B. dunkler Augit weifse Fleckchen, Schwefeleisen schwarze Pünktchen u. s. f.

3) Dafs sie, soweit das Auge darüber zu entscheiden vermag, in *vorwaltender Menge bestehen* aus farblosen Silikaten, nämlich olivin-, augit- und feldspathartigem Gestein, dann aus Schwefeleisen, Eisenoxyduloxyd, bisweilen Gediegeneisen, einer grünen und einigen andern Substanzen, die ihrer geringen Menge wegen hier übergangen werden mufsten.

4) Dafs folglich, da diese *Bestandtheile gerade dieselben* sind, welche auch die vorwaltenden in den ganzen Meteoriten überhaupt ausmachen, sie keinen andern Bestand und keine andere Zusammensetzung haben als letztere überhaupt, auch qualitativ also offenbar ganz aus demselben Material bestehend mit ihnen von dieser Seite zusammenfallen.

5) Dafs *die Anordnung dieser Gemengtheile* in den Einschlüssen dieselbe ist, wie in den Hauptmeteoriten, nämlich in der Regel ebenso eine weifsliche Grundmasse aus verschiedenen Silikaten bestehend, in welche Klümpchen und kleine Krystalle von Schwefeleisen, Magneteisen, hie und da etwas Gediegeneisen etc. eingebettet sind.

6) Dafs sogar die *Stratification*, welche das Gefüge der Meteoriten nach meinen vorangegangenen Auseinandersetzungen zeigt, sich in feinster Ausbildung deutlich wieder auf dem Bruche der Einschlüsse vorfindet. Sie verrathen, dafs sie unter dem Gesetze der Apposition

nach der Ordnung der Schichtung stehen und dienen damit jenen frühern Ergebnissen gegenwärtiger Untersuchungen, dafs die Meteoriten geschichtet seyen, zur Bestätigung.

7) Dafs der Unterschied, welcher zwischen dem Hauptgestein und den von ihm inclavirten Trümmergestein besteht, in der Hauptsache nur darauf hinausläuft:

a) Dafs das Erstere nach einem gröfseren, das Letztere aber meist nach einem bei weitem kleineren Maafsstabe in seiner inneren Zusammensetzung angelegt ist. Die *Einschlüsse sind in der Regel ungemein viel feiner gebaut* als die Hauptmeteoriten. Selbst bei 50facher linearer, also 2500facher Flächenvergröfserung erlangen die nähern Bestandtheile öfters noch lange nicht das Gröfsenansehen, das sie im Hauptgesteine dem blofsen Auge gewähren. Ja sie bleiben bisweilen noch aufserordentlich fein, dafs man ihrer nur als kaum erkennbarer Punkte ohne Ausdehnung habhaft wird, wie in *Yorkshire, Bachmut, Favars, Czartorya, Renard, Kaba, Mauerkirchen* u. a. m.

b) Dafs die Gemengtheile in den verschiedenen Einschlüssen *in einer andern Proportion unter sich vorhanden sind als in dem Meteoriten selbst.* Letzterer kann beispielsweise viel Schwefeleisen enthalten, der Einschlufs sehr wenig oder gar keins; umgekehrt kann das Eisenoxyduloxyd im Meteoriten kaum wahrnehbar seyn, während es im Einschlusse verhältnifsmäfsig sehr reichlich vorhanden ist. In dieser Weise ist also nicht blofs das Gröfsenverhältnifs, sondern auch die relative Menge der nähern Bestandtheile im Meteorit und seinen Einschlüssen ganz verschieden.

c) Endlich dafs auch die verschiedenen Einschlüsse in einem und demselben Meteoriten an Gröfse und Menge ihrer nähern Bestandtheile *unter einander selbst* wiederum überaus verschieden gemengt sind, ja schon das blofse Auge unterscheidet an denselben Meteoriten weifse, gelbliche, braune, schwarze Einschlüsse

und in diesen finden sich dann bei mikroskopischer Betrachtung die verschiedensten Gemenge von nähern Bestandtheilen, wie diefs z. B. in der *Mässing*gruppe sehr augenfällig ist, wo die verschiedenartigsten Einschlüsse neben einander eingefügt sind, und durch *Petersburg* bis in die *Stannern*gruppe hinüber vermittelt wird.

8) Dafs diese verschiedenen Einschlüsse, die in einem und demselben Hauptmeteoriten meist in unzähliger Menge vorhanden, *unter sich an Gröfse sehr verschieden sind*, und vom kaum Wahrnehmbaren bis zu Wallnufsgröfse und darüber steigen, wie in *Hainholz*, der *Stannern*gruppe, den Tolucesen.

9) Aus alledem wird es klar, dafs die Einschlüsse in den Meteoriten, als die Trümmer und die geschiebartigen Knollen und Kugeln darin, keine einfach nähern Bestandtheile, sondern nichts anderes sind als auch wieder Meteoriten, *Meteoriten nur von anderer Anordnung ein und derselben näheren Bestandtheile.*

10) Und da ein Einzuschliefsendes immer schon fertig vorhanden seyn mufs, ehe es in ein erst werdendes Gebilde eingeschlossen werden kann, so folgt, dafs *die Einschlüsse,* diese zerbrochenen und abgerollten Brocken und Geschiebe, *früher da waren, also früher gebildet worden seyn mufsten.*

11) Das Gleiche gilt von den Einschlüssen des zweiten Grades, denen die in den Einschlüssen des ersten Grades abermals eingehüllt sind. Auch sie mufsten aus gleichen Gründen früher fertig vorhanden seyn, ehe sie in den Einschlufs, der jünger seyn mufs, eingeschlossen werden konnten.

12) Einen kleinen Beleg hiezu gewährt uns der Nebenumstand, dafs in diesen Einschlüssen von *der* Substanz, welche als die jüngste in den Meteoriten sich charakterisirt, dem freien *metallischen Eisen,* verhältnifsmäfsig *wenig, in vielen gar keins vorhanden ist.*

13) Und da bei vielen die mehresten Einschlüsse viele tau-

sendmal feiner gebaut, also nach einem ganz andern Maafsstabe in allen Bestandtheilen angelegt sind als die Muttermeteoriten; so müssen sie auch *unter veränderten Umständen*, wo ganz verschiedene Dimensionen der Bildungsthätigkeit herrschend waren, entweder in einer *anderen Werkstätte angelegt*, oder wenn es dieselbe gewesen wäre, müfste in ihr nach abgeänderten Gesetzen gearbeitet worden seyn.

14) Es mufs also *lange vorher*, ehe der Meteorit, den wir jetzt vom Himmel fallen sehen, erzeugt wurde, *eine Schöpfungsperiode* gegeben haben, in welcher *kleinere, feinere, aber zahlreichere Meteoritchen* erzeugt wurden, nur wie Staub, Stärkmehl, Sand, Graupeln bis Hagelkörner grofs und in ihrer Zusammensetzung aus lauter mikroskopisch kleinen Körperchen gebaut, die ihre nähern Bestandtheile ausmachten. Was jener Zeit an Gröfse der Bildungen abging, ersetzte sie durch Menge ihrer Erzeugnisse. Eine Periode solcher zarten Steinbildung ging der unserer gewöhnlichen gröbern Meteoriten weit voran; die Beweise davon bringen letztere uns in ihren Einschlüssen gerade so im Unorganischen mit, wie die Paläontologie uns die Belege vom Daseyn früherer organischer Lebwelten in ihren Pflanzenabdrücken und Thierskeletten vorlegt. Es sind also die Einschlüsse theils kleine Meteoriten, theils Trümmer von Meteoriten von höherem Alter als diejenigen Meteoriten es sind, in welche sie eingeschlossen vorkommen; *es sind ältere kleinere Meteoriten in jüngern gröfsern Meteoriten.* Und wären die Planeten und somit unser Erdball selbst nur Anhäufungen von kleinern und gröfsern Meteoriten, wie ich bei allgemeinen Betrachtungen über diese Erscheinungen schon die Vermuthung auszusprechen gewagt habe, so würde gegenwärtige Zergliederung der bei uns eingetroffenen Meteoriten nur dazu beitragen, die gezogene Parallele zu verstärken.

Verbindet man das, was ich in meiner letzten Abhand-

lung über die relativen Altersverhältnisse zwischen Steinmaterial und Metallmaterial in den Meteoriten zu entwickeln bestrebt war, mit dem der gegenwärtigen Auseinandersetzung, so sind wir auf gutem Wege, zu einer Art von Uebersicht der Hergänge bei Bildung der Meteoriten zu gelangen, die einige Analogie mit der Geologie der Rinde des Erdballs hat. *Erst* haben wir die äufserste allerälteste Periode muthmafslicher allgemeiner Gaszustände, auf die wir in rückläufiger Deduction unausweichlich hingeführt werden. *Von da* gelangen wir zu den ersten Monumenten der Urzeit, zu den feinsten nähern Bestandtheilen aller Meteoriten, nämlich zu den unendlich kleinen schwarzen Pünktchen von Eisenoxyduloxyd, von Schwefeleisen etc. alle für sich allein ausgebildet und das erste und äufserste, was wir mit dem Mikroskope zu sinnlicher Anschauung zu bringen im Stande sind. Auf *dritter* Linie sehen wir sie zu den feinsten Meteoritchen dritten Ranges vereinigt. Auf *vierter* Linie stehen die Meteoriten-Einschlüsse der zweiten Rangsstufe. Auf *fünfter* gelangen wir zu den auf erster Stufe stehenden gemeinen Steinmeteoriten mit vorwaltend elektronegativen sauerstoffreichen Bestandtheilen. Auf *sechster* stehen Graphit und Schwefeleisen. Im *siebenten* Altersrange tritt endlich die Zeit der Erzeugung der elektropositiven Metallmeteoriten ein, die der Eisenmassen sammt ihrem Nickelgehalte. Wir greifen damit ohne Furcht zurück in die urältesten Anfänge der Schöpfung und wagen es an der Hand neuer naturgeschichtlicher Thatsachen, der Chronologie der Welt einige Lineamente der Chronologie des Weltalls voranzusetzen.

II. *Meteoriten und Sternschnuppen;* *vom Freiherrn v. Reichenbach.*

XIV.

Seit Alex. v. Humboldt in Amerika und Brandes in Europa vor sechzig Jahren in einer Nacht unzählige Sternschnuppen und stille Feuerkugeln bis zur scheinbaren Gröfse des Vollmondes am Himmel sahen, richtete sich die Aufmerksamkeit aller europäischen Sternwarten auf diesen Gegenstand. Bis dahin war er gänzlich vernachlässigt geblieben. Man fand nunmehr, dafs diese Erscheinungen periodisch im Jahre mehrmals in gröfserer Anzahl wieder kommen, man berechnete ihre Gröfse und Höhen aus gleichzeitigen Beobachtungen an verschiedenen Orten und suchte die Herkunft und das Wesen derselben zu erforschen. Die zahllosen Beobachtungen, die man seitdem gemacht und der grofse Fleifs, der von ausgezeichneten Männern darauf verwendet worden, hat jedoch bis nun Früchte von Belang nicht getragen; in das Wesen der Erscheinung ist man nicht viel eingedrungen, und wir wissen heute so wenig als vor einem Jahrhundert was eine Sternschnuppe, was eine Feuerkugel ist.

Unter Sternschnuppen und stillen Feuerkugeln, oder schlechtweg Feuerkugeln, versteht man die bekannten leuchtenden Erscheinungen am Himmel, soweit sie leer und lautlos ablaufen, im Gegensatze zu den ähnlichen feurigen Lufterscheinungen, welche mit Knallen und Krachen und dem Herabfallen von Meteoriten endigen.

Man hat häufig versucht, jene mit diesen zu identificiren, allein weder mit Recht, noch mit Glück. Ein leuchtender Fleck am nächtlichen Himmel, der sich rasch fortbewegt, und einen Schweif von sprühenden Funken hinter sich zieht, eine Feuerkugel, auch wenn sie einen ganzen Landstrich erhellt, nachher aber nichts wahrnehmbares hinterläfst, trägt

noch nicht die Merkmale an sich, die nach einstimmigen Beobachtungen einem Meteoritenfalle zukommen. Diese erscheinen in Begleitung einer erleuchteten schwarzen Rauchwolke, sie sind von einzelnen heftigen Donnerschlägen in der mittlern Atmosphäre begleitet, welche in ein Gerassel wie ein fernes Heckenfeuer übergehen. Gewöhnlich sieht man sie sich theilen und oftmals in unzählige Stückchen zerspringen, die wie ein feuriger Regen, wie glühende Sterne auseinanderstieben (*Blansko*) und zur Erde herabfallen. Dabei wird ein Sausen und Pfeifen gehört, wie es solche mit Heftigkeit durch die Luft fahrende harte und eckige Körper erzeugen. Nichts von alle dem gewahrt man an Sternschnuppen und Feuerkugeln, die lautlos in der Luft glänzen und spurlos darin verschwinden. Es liefs sich also eine haltbare Gleichheit zwischen Aërolithen und Sternschnuppen nicht nachweisen, sie standen bis jetzt als zwei wesentlich verschiedene Naturereignisse vor uns und die Kluft zwischen ihnen ist nicht überbrückt.

Wir wollen nun zusehen, ob es nicht möglich sey, zu dieser Brücke einige Bausteine herbeizutragen. Stille Feuerkugeln und Sternschnuppen sind bekanntlich zwei Erscheinungen, die in einander übergehen und zwischen denen eine Gränzlinie nicht stattfindet. Feuerkugeln von der scheinbaren Gröfse des Vollmondes hat man abwärts in allen Abstufungen der Gröfse und der Lichtstärke beobachtet. Wenn sie bis zu einer gewissen Verkleinerung herabsinken, unterhalb die des Jupiters oder der Venus, so gewähren sie endlich nichts anderes mehr als den Anblick einer Sternschnuppe. Und die Sternschnuppen hinwiederum gehen von der Gröfse sehr kleiner Feuerkugeln zu der gewöhnlicher Sternschnuppen und von da dann abnehmend herab bis zum kaum noch Wahrnehmbaren, bis zum Teleskopischen, ja bis zum schwachen Scheine kleiner Nebelwölkchen. Von den prachtvollsten Feuerkugeln an, die in weifsem, gelbem, rothem und smaragdgrünem Glanze am Himmel prangen, bis zu kaum noch im Fernrohre erkennbaren Sternschnuppen ist also nur eine Reihe. Niemals

jedoch hat man mit Ueberzeugung etwas von diesen Phänomenen herabfallen sehen, nirgends hat man befriedigende und sichere Beweise erlangt, dafs davon ein Körper zur Erde herabgekommen wäre. Hr. Julius Schmidt, jetzt in Athen, hat uns eine vortreffliche Monographie der Sternschnuppen geliefert; von daraus herabgefallenen Körpern thut seine ganze Schrift jedoch mit keinem Worte Erwähnung. Wo man auch glaubte, schleimige Substanzen gefunden zu haben, so war es nicht nur für sich widersprechend, dafs aus einer heftigen Feuererscheinung ein wassernasser Klumpen hervorgehen sollte, sondern die Untersuchungen kundiger Leute haben überall nachgewiesen, dafs die angeblich herabgefallenen Körper nichts anderes waren als Algen, Nostoc commune, Laich, Tremellenschleim und ähnliche terrestrische übernächtige Erzeugnisse warmer feuchter Sommernächte.

Stille Feuerkugeln und Sternschnuppen haben also niemals etwas vom Himmel herabgeworfen; aus den Feuererscheinungen der Meteoriten sind aber immer schwere Körper zur Erde niedergefallen.

Ist es aber auch so ganz gewifs, wie wir es nach unsern bisherigen Erfahrungen annehmen, dafs alle *meteoritischen* Feuererscheinungen am Himmel damit endigen, dafs sie einen Stein oder Eisenklumpen uns zusenden?

Soviel ist sicher, dafs noch kein Meteorit fallend beobachtet worden ist, der nicht mit einer Feuererscheinung vergesellschaftet gewesen wäre; alle kamen in Feuer und Flammen eingehüllt auf uns zu. Weiter zeigt die Erfahrung, dafs dieses himmlische Feuer in der That kein anderes zu seyn scheint, als jedes andere Feuer bei uns Sublunaren. Es ist heifs, denn man findet alle Meteoriten, die man sogleich nach ihrem Falle aufgelesen, so erhitzt, dafs man die Hände daran verbrannte, (*Parma*, *Stannern*) man mufste sie selbst im Schnee wälzen, um sie soweit abzukühlen, dafs man sie anfassen konnte (*Eichstädt*). Es besitzt solch intensive Hitze, dafs es die Oberfläche der Meteoriten schmelzt, wovon das Glas, die Schlacke, in ihre Winkel hineinfliefst

und darin zu Brocken erstarrt. (*Istlahuaca*, *Claiborn*, *Ashville*, *Hainholz*, *Bemdego*, *Zacatecas*, *Caryfort*, *Seneca*, *Senegal* u. v. a.; von *Bata* besitze ich ein zolllanges, von *Bohumilitz* ein halbzolllanges, abgelöstes und anpolirtes Stück solcher Schlacke). Die Versuche von Widtmannstätten, der Meteorsteine von *Stannern* in ein Schmiedefeuer brachte und darauf dieselbe Schlacke hervorbrachte, welche die Meteoriten aus der Luft mitbringen, beweisen, dafs ihre schlackige Kruste in der That ein Product von Schmelzhitze ist. Betrachtet man einen Meteoriten in dem Zustande, in welchem er auf der Erde ankommt und ehe er von Händen und Tischen abgewetzt und zerschlagen worden ist, so findet man ihn um und um mit schlackiger Rinde überzogen, in der Regel schwarz, bei *Bishopville* farblos und weifs, bei den Eisenmeteoriten aus gemengter geschmolzener und erstarrter Schlacke bestehend. Man beobachtet ferner bei einiger Aufmerksamkeit, dafs die Oberflächen der Meteoriten in der Regel keineswegs gleich, sondern dafs einige Seiten ziemlich glatt und einigermafsen eben, andere dagegen sehr uneben, schollig bis rauh sind; es sind diefs die Bruchflächen. Letztere haben sichtlich die Wirkung grofser Hitze erlitten, nicht nur Spitzen, Ecken und Kanten sind abgerundet, sondern die ganze rauhe Oberfläche ist von allen Vorragungen abgeschmolzen, fast abgeglättet, ungefähr so wie es geschieht, wenn man ein gebrochenes Stück Wachs mit seiner rauhen Fläche schnell einige Augenblicke einer heftigen Hitze nähern würde. Die Menge der vorhandenen Rinde entspricht aber auf keine Weise der Gröfse der abgeschmolzenen Erhabenheiten, und das Fehlende mufs flüssig weggeflogen oder von dem Luftwiderstande beim Durchfliegen des Steines weggeblasen, weggerissen worden seyn. Aus ihr entstanden dann sichtlich der Schweif, den die Feuererscheinung am Himmel zieht. Endlich die Callum'schen Kügelchen [1]), ein Verbrennungsproduct des Eisens in sauerstoffhaltiger Luft und von Hrn. H. Rose, Hrn. K. v. Hauer und mir unter der Glasglocke und im Schmiede-

1) Diese Ann. Bd. 106, S. 476.

feuer dargestellt; alle diese Thatsachen thun überzeugend dar, dafs die Feuererscheinung im Gefolge der Meteoriten die Eigenschaften eines irdischen Feuers, und zwar eines sehr intensiven hat, das unter Theilnahme des atmosphärischen Sauerstoffes das Eisen verbrennt und in Eisenoxyduloxyd umgestaltet, den Stein dünnflüssig als Eisenglas niederschmelzt. als solches schäumend in Form von hohlen Kügelchen von sich schleudert und daraus ohne Zweifel den feurigen Schweif erzeugt, den wir die Meteoriten auf ihrer Fahrt durch die Lüfte hinterlassen sehen.

Wir *sehen* also den Meteoriten brennen, wir gewahren es, wie er in feurigem Streife Stoffiges von sich giebt, wir *erlangen* die Verbrennungsproducte auf seiner Oberfläche und in seinen Winkeln, wir *sammeln* sie, der aufmerksame Callum wenigstens, aus den Lüften herabfallend auf dem Boden auf, wir erkennen, dafs von eckigen und rauhen Meteoriten die abgeschmolzene Substanz erheblich mangelt und fortgekommen ist, mit Einem Worte, wir erkennen, dafs *der Stein gebrannt und die geschmolzenen Verbrennungsproducte glasflüssig gröfstentheils von sich geworfen hat.*

Ziehen wir die kurze Zeit in Betracht, während welcher ein Meteorit durch die Atmosphäre ging, halten wir dem die heftige Erhitzung entgegen, welcher er auf diesem Wege ausgesetzt war und die wie ich ein andermal zu zeigen hoffe, Schmiedeisenschmelzhitze erreicht, darf ich, diefs und zahlreiche anderweitige Beobachtungen, die ich zu machen Gelegenheit hatte im Auge haltend, ein annäherndes Urtheil wagen, so muthmafse ich, dafs ein Meteorit der etwa 10 Pfd. wog, auf seinem Wege durch die Atmosphäre mindestens ein bis zwei Pfd. verloren haben mag. Berechnen wir seine Oberfläche, bedecken wir sie etwa mit der zehn- bis zwanzigfachen Schlacke, die wir noch darauf vorfinden, so werden wir nahe bei meiner Annahme ankommen.

Nehmen wir einen Augenblick an, der Stein hätte über der Erde nicht die eine, sondern eine zehn- oder zwanzigfach so hohe Lufthülle vorgefunden, er hätte also mehr als zehnmal so lange Zeit in meist viel verdichteter Luft sich

befunden, bis er sie durchflogen gehabt hätte, was hätte, (abgesehen von anderweitigen physikalischen Umständen) aus ihm werden müssen? Offenbar hätte er gänzlich verbrennen, zerschmelzen, gänzlich sich in Funken und Rauch auflösen, vollständig seinen Bestand den zerstörenden Wirkungen des Feuers anheimfallen lassen müssen; er würde in der Atmosphäre zerstiebt und auf der Erdoberfläche als Stein gar nicht angekommen seyn.

Kehren wir den Fall um. Nehmen wir an, ein Meteorit sey bei seinem Eintritte in die Atmosphäre selbst nicht gröfser als etwa ein oder ein halbes Pfundgewicht Stein oder Eisen oder noch weniger. Welches Schicksal wartete seiner, wenn er in unsern Dunstkreis eintritt? Augenscheinlich kein anderes, als dafs er in den Lüften verbrannte, in Feuer und Qualm, mit Funkensprühen und Schweifziehen ganz und gar aufginge, und nichts von ihm auf der Erde ankäme als der Staub, zu welchem er verflüchtigt worden wäre.

Fragt man nun, ob es denn irgend so kleine Meteoriten geben könne, welche nicht schwerer als beispielsweise ein oder ein halbes Pfund und darunter wären, so ist es vorerst etwas auffallend, dafs wir nicht leicht einen Meteoriten bekommen haben, der nur das kleine Gewicht von Unzen oder einem Pfunde gehabt hätte. Wenn diefs auch der Fall war, wie z. B. bei dem Meteoriten von *Blansko*, wo ich acht Steine sammelte, und doch nur erst zwanzig Loth Material besafs; so kam diefs nicht her von der Kleinheit des Meteoriten überhaupt, sondern davon, dafs er erst tief in der Atmosphäre in tausende von Bruchstücken sich zersplitterte; der Gesammtmeteorit hatte allen Anzeigen nach ein Gewicht von mehr als einem Centner. Andere kleine Meteoriten, die man gefunden, z. B. der von *Uden*, von *Epinal*, von *Schye* sind sichtlich ebenso Bruchstücke von einem gröfseren Steine wie *Blansko*. Kleine Meteoriten sieht man freilich nicht leicht fallen und findet sie nicht. Allein davon können wir ganz absehen und haben nähere Thatsachen für kleinere Meteoriten zur Hand.

In meiner vorhergehenden Abhandlung ist dargethan, dafs

alle Meteoriten, die wir haben, nicht einfach, sondern dafs sie eine breccienartige Zusammensetzung sind, deren nähere Bestandtheile gröfstentheils aus nichts Geringerem bestehen, als wiederum aus fertigen Meteoriten, nach Beschaffenheit nicht gleich aber ähnlich den Hauptmeteoriten, in welche sie eingelagert sind, ja dafs diese eingelagerten Meteoriten oft genug aber solche, nur noch viel kleinere Einlagerungen in sich eingeschlossen enthalten. Diese Einschachtelung kleiner, anders beschaffener Meteoriten in gröfsere von verschiedenem Korn und Gemenge geht, wie dort gezeigt, so weit, dafs sie endlich mikroskopisch wird und zuletzt im Unendlichkleinen unserer weitern Verfolgung sich entzieht. Diese eingeschlossenen Meteoriten haben ihr eigenthümliches Gefüge und Gemenge; sie haben sich für sich gebildet und sind häufig sogar Bruchstücke gröfserer Meteoriten. Sie waren also einst frei und selbstständig, hatten ihre individuelle Entstehung, ihr abgesondertes Daseyn und ihre eigene Geschichte, die so lange fortbestand, bis sie einem gröfseren Meteoriten zufielen und sich seiner Masse einverleibten. Die Antwort auf die gestellte Frage fällt also bestimmt dahin aus, dafs es kleinere, sehr kleine, Meteoriten, ja unendlich kleine Flitter im Weltall giebt, die ihrerseits wieder nichts anderes als äufserst kleine Meteoriten sind.

Wir kennen grofse Meteoriten von vielen Hunderten von Centnern Gewicht, die durch unsere Atmosphäre gingen (*Senegal*, *Tucuman*, *Bemdego*), wir kennen andere von wenigen Centnern (*Arva*, *Carthago*, *Pallas*), eine Menge besitzen wir herab bis zu wenigen Pfunden, eine Gränze des Grofsen und des Kleinen ist nirgends gezogen und es ist kein Grund zu zweifeln vorhanden, dafs noch kleinere und sofort so kleine uns zuströmen, dafs sie unserer Beobachtung, da keine Aufmerksamkeit darauf gerichtet war, bisher überhaupt entgangen sind. Tausende von kleinen Meteoriten mögen in unsere Atmosphäre hereinkommen, die wir gar nicht gewahren.

Aber wir gewahren sie nicht blofs deswegen nicht, weil sie für unsere Wahrnehmung zu klein sind; sie entziehen

Himmelsgewölbe dahin; eine wie die andere sprüht Funken und hinterläfst auf ihrem Wege einen Schweif von stehenden, langsam verglimmenden Funken. Eine wie die andere zerstreut also in die Luft eine reichliche Menge ihres Bestandes und nimmt auf ihrem Wege rasch an Substanz ab. Zuletzt verschwinden beide lautlos und spurlos in der Dunkelheit des nächtlichen Sternenheeres. — Eine wie die andere nehmen am Himmel anscheinend regellose Richtung nach allen Weltgegenden, sobald man davon die scheinbare Direction abzieht, welche ihnen die Umdrehung der Erde verleiht, und wegen deren sie in der Mehrzahl von Ost nach West, aber auch wider beide, zu gehen scheinen.

Man wird keinen Unterschied mehr finden noch angeben können, der zwischen einer Feuerkugel und Sternschnuppe einerseits, und einem kleinen und kleinsten Meteoriten, der in der Atmosphäre verbrennend aufgeht andererseits, noch übrig bliebe. Sie fallen in Eins zusammen. Und wir werden nicht fehlen, wenn wir sagen: *stille Feuerkugeln und Sternschnuppen sind nichts anderes, als mehr und minder kleine Meteoriten, welche brennend durch die Luft eilen und darin aufgehen, ehe sie in ihrem Falle den Erdboden erreichen.*

Wir können noch eine andere kleine Betrachtung hinzufügen, diese Ansicht zu stützen. Die Meteoriten, welche zu uns herabfallen, enthalten verbrannte und brennbare Substanzen in sehr ungleichen Verhältnissen. Aufser brennbaren Metallen und Kiesen haben wir darin jetzt auch freien Kohlenstoff im Kohlezustande, (*Cosby, Kaba, Renazzo*) und Hr. Wöhler hat neuerlichst Kohlenwasserstoff in *Capland* und *Kaba*, Berzelius in *Alais* zum Theil im Zustande von Oelen vorgefunden. Wir haben also Beweise, dafs in den Meteoriten sehr leichtverbrennliche Verbindungen vorkommen, ja dafs solche flüchtige Stoffe sogar dann noch in den Meteoriten vorfindlich sind, wenn sie bereits die heftige Erhitzung ihres Brandes in der Atmosphäre durchgemacht haben. Um wie viel gröfser mufs die Menge dieser Inflammabilien gewesen seyn, ehe die Steine

sich auf eine ganz andere Weise unserem Erfassen. Sie brennen, wenn sie in die Luft eintreten, wie jeder andere Meteorit, haben aber so wenig Substanz, dafs sie *verbrennen*; das Feuer, das sie erfafst, zehrt ihren kleinen Körper in kurzer Zeit auf und es bleibt nichts von ihnen übrig, das bei uns einschlüge und das wir gleich einem Stein oder Eisenmeteoriten finden und auflesen könnten. Für uns wird nichts davon wahrnehmbar seyn als eine kleine Feuererscheinung am Himmel, die einige Sekunden leuchtet, öfters einen Funkenschweif hinterläfst und dann spurlos verschwindet.

Dafs diefs nicht etwa problematisch ist, sondern mit derjenigen Sicherheit gesagt werden kann, zu der uns eine fast vollständige Induction berechtigt, ist für sich klar. Die Existenz kleiner Meteoriten ist durch die vorangegangenen Untersuchungen nachgewiesen; ihr Eintritt in die Atmosphäre ist ebenso nothwendig als derer, die mehr oder minder gröfser sind: und ihr Brand in derselben ist von den nämlichen Ursachen bedingt, die alle andern Meteoriten in der Atmosphäre zum Brennen bestimmen. Das Auftreten kleinerer und gröfserer feuriger Phänomene, die am Himmel mit planetarischer Geschwindigkeit leuchtende Streifen ziehen, ist also von dieser Seite eine Nothwendigkeit, die aus den vorliegenden Thatsachen folgt. Es müssen kleine brennende Meteoriten leuchtend am Himmel dahin ziehen, die auf ihrer Bahn durch die Atmosphäre von dem Feuer, welches sich ihrer bemächtigt, aufgezehrt und unter Funkensprühen verflüchtigt werden.

Es springt nun in die Augen, dafs diese Erscheinung ihrem äufsern Verhalten nach ganz und gar zusammenfällt mit der unserer gewöhnlichen Feuerkugeln und Sternschnuppen. Eine wie die andere taucht am nächtlichen Himmel auf, leuchtet, erhebt sich wie eine feurige Kugel von Vollmondsgröfse, bald abnehmend kleiner als Sterne erster Gröfse, sofort wie unscheinbar kleine Sterne und endlich kaum noch dem blofsen Auge wahrnehmbar. Eine wie die andere eilt mit planetarischer Geschwindigkeit am

Himmelsgewölbe dahin; eine wie die andere sprüht Funken und hinterläfst auf ihrem Wege einen Schweif von stehenden, langsam verglimmenden Funken. Eine wie die andere zerstreut also in die Luft eine reichliche Menge ihres Bestandes und nimmt auf ihrem Wege rasch an Substanz ab. Zuletzt verschwinden beide lautlos und spurlos in der Dunkelheit des nächtlichen Sternenheeres. — Eine wie die andere nehmen am Himmel anscheinend regellose Richtung nach allen Weltgegenden, sobald man davon die scheinbare Direction abzieht, welche ihnen die Umdrehung der Erde verleiht, und wegen deren sie in der Mehrzahl von Ost nach West, aber auch wider beide, zu gehen scheinen.

Man wird keinen Unterschied mehr finden noch angeben können, der zwischen einer Feuerkugel und Sternschnuppe einerseits, und einem kleinen und kleinsten Meteoriten, der in der Atmosphäre verbrennend aufgeht andererseits, noch übrig bliebe. Sie fallen in Eins zusammen. Und wir werden nicht fehlen, wenn wir sagen: *stille Feuerkugeln und Sternschnuppen sind nichts anderes, als mehr und minder kleine Meteoriten, welche brennend durch die Luft eilen und darin aufgehen, ehe sie in ihrem Falle den Erdboden erreichen.*

Wir können noch eine andere kleine Betrachtung hinzufügen, diese Ansicht zu stützen. Die Meteoriten, welche zu uns herabfallen, enthalten verbrannte und brennbare Substanzen in sehr ungleichen Verhältnissen. Aufser brennbaren Metallen und Kiesen haben wir darin jetzt auch freien Kohlenstoff im Kohlezustande, (*Cosby, Kaba, Renazzo*) und Hr. Wöhler hat neuerlichst Kohlenwasserstoff in *Capland* und *Kaba*, Berzelius in *Alais* zum Theil im Zustande von Oelen vorgefunden. Wir haben also Beweise, dafs in den Meteoriten sehr leichtverbrennliche Verbindungen vorkommen, ja dafs solche flüchtige Stoffe sogar dann noch in den Meteoriten vorfindlich sind, wenn sie bereits die heftige Erhitzung ihres Brandes in der Atmosphäre durchgemacht haben. Um wie viel gröfser mufs die Menge dieser Inflammabilien gewesen seyn, ehe die Steine

theilweise Weifsgluth, ja oberflächlich Eisenschmelzhitze erlitten? Welche mancherlei andere leicht brennbare Stoffe mögen die Meteoriten noch mit sich geführt haben, die wir wahrscheinlich gar nicht kennen, die wie eine kleine Atmosphäre den Meteoriten umgeben haben können und die Ursache des ungeheuren Feuers abgegeben haben, das wir in unverhältnifsmäfsiger Gröfse dem kleinen Steine entströmen sehen? [1]). Werden nicht, ähnlich wie bei *Alais*, die brennbaren Materien endlich in vorwaltender Menge manche Meteoriten umgeben, können sie nicht oft ganz daraus bestanden haben und dadurch um so nothwendiger ganz in Feuer aufgegangen seyn?

So lange man keine Kenntnifs hatte von so kleinen und zuletzt mikroskopischen Meteoriten, wie sie in No. XII. dieser Abhandlungen geschildert sind, war es nicht möglich, einen Zusammenhang zwischen Meteoriten und Sternschnuppen zu erkennen; erst jene Untersuchung konnte den Weg zu gegenwärtigen Folgerungen bahnen. Jetzt wissen wir, dafs wir, wie teleskopische Sternschnuppen, so auch mikroskopische Meteoriten haben.

Es läfst sich hier der Einwurf machen, dafs es Meteoriten giebt, welche sehr wenig brennbaren Stoff enthalten, z. B. alle jene Steinmeteoriten, denen es an gediegenem Eisen und an Schwefeleisen gebricht, wie *Stannern, Juvenas, Constantinopel, Langres, Hartfort*, oder denen es ganz an Substanz fehlt, die zur Verbrennung in sauerstoffhaltiger Luft sich eignet, wie *Bishopville*. Diese können, wird man mit Grund entgegenhalten, unmöglich gebrannt haben. Allein diese Meteoriten wurden gleichwohl mit Feuererscheinung herabfallen gesehen; sie sind heifs auf der Erde angekommen, und sind gänzlich überglast und mit geschmolzener Schlacke überzogen vorgefunden worden. Aus welchem Quell diese Schmelzhitze am Ende abzuleiten sey, darüber sind die Kenner [2]) verschiedener Meinung; wir können diefs vorerst dahingestellt seyn lassen, und werden

1) Sitzungsberichte der kaiserl. Acad. d. Wissensch. Bd 37, S. 807.

2) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 467. Faye.

es ein ander Mal zum Gegenstande der Frage machen; hier genügt es zu wissen, daſs die Meteoriten, von welchem chemischen Bestande sie auch seyn mochten, inflammabelem oder nicht, immer und ausnahmslos mit Feuer, heiſs und mit überschmolzener Rinde auf dem Erdboden eingetroffen sind.

Man hat bisweilen die Sternschnuppen und Feuerkugeln, besonders die sehr kleinen und lichtschwachen, für Körper angesehen, die durch die *obern Schichten der Atmosphäre nur hindurchgehen*, eine Chorde in ihr ziehen und nachdem sie sie vollendet haben, ihren Weg in die weite Welt unbeirrt fortsetzen. Man hat bei dieser Unterstellung keinen Erklärungsgrund für ihr Feuer und Licht, noch für die Funken, die sie hinterlassen, angegeben; diese Ansicht ist unvereinbar mit den Hergängen wie sie vorliegen. Man hat dabei, will es mir scheinen, die Dünne des Hauches von Luft, der auf dem Erdballe nur wie ein Flor liegt, und dessen Dicke sich zum Erdhalbmesser beiläufig wie 1 zu 55 verhält, zu wenig in Anschlag gebracht. Was einmal in diesen Dunstkreis eingetaucht hat, verfällt so sehr dem Widerstande der Luft und der Gewalt der Erdanziehung, daſs an ein Wiederloskommen wohl nicht zu denken ist, wie die Rechnung leicht nachweist. Was einmal brennend im Luftkreise sichtbar geworden, das verfällt der Erde und muſs sich mit ihr vereinen. Die Sternschnuppen können also nicht mehr hinaus, sondern müssen hineingehen; und sieht man sie nirgends am Boden ankommen, so müssen sie in der Atmosphäre aufgehen, d. h. sie müssen verbrennen oder zerschmelzen, und sich dann zerstreuen.

Dieſs führt uns noch einmal zu einem Seitenblick auf die *Callumschen Kügelchen*. Man hat ihrer meteoritischen Herkunft, die ich in Anspruch nahm, den Umstand entgegengesetzt, daſs Callum kein hierher bezügliches Phänomen am Himmel berichtet. Es geht nun aus dem Vorangehenden hervor, daſs es eines sichtbaren Meteoriten hiezu nicht bedurfte. Ein kleinerer, am Tage unsichtbarer Eisenmeteorit kann über ihm als Sternschnuppe verbrannt seyn und

ihm die hohlen Eisenkügelchen zugesandt haben, ohne dafs er bei Tage das geringste davon wahrzunehmen vermochte.

Es scheint wohl einigermafsen sonderbar, dafs der Schweif, den diese Feuererscheinungen am Himmel hinterlassen, nachdem sich feine Theile von dem Gegenstande ihrer Abkunft getrennt haben, längere Zeit, mehrere Sekunden, vielleicht manchmal einige Minuten lang fortleuchtend gesehen wird; Hr. Heis hat 50 Sekunden beobachtet, ja Horner und Krusenstern wollen auf ihrer Weltreise einen solchen Schweif noch eine ganze Stunde fortleuchten gesehen haben. Sicherlich *fallen* die Körperchen, aus denen er besteht und die auch Hr. Julius Schmidt als Producte der Verbrennung betrachtet (S. 95). Sie eilen also mit Fallgeschwindigkeit durch die dünne Luft. Wenn diese Geschwindigkeit auch viel geringer ist, als die der Feuerkugeln selbst, so kann sie doch immer noch hinreichend grofs seyn, um den feurigen Procefs eine Zeit lang fortzusetzen, wenn auch im Verhältnifs ihrer geringern Gröfse schwächer. Da wir noch durchaus nicht sicher wissen, was es mit diesem räthselhaften Feuer an den äufsersten Gränzen der Atmosphäre für eine Bewandnifs hat, so kann auch das Leuchten des Schweifes uns zu keinen maafsgebenden Urtheilen verleiten. Wissen wir doch, dafs die Chemie fast in jedem Meteoriten mehr oder weniger Schwefel- und Phosphorgehalt am Eisen gebunden nachweist.

Der Umstand dafs es Tage giebt, an welchen regelmäfsig in jedem Jahre die Erscheinung von einer ungewöhnlich grofsen Menge Feuerkugeln und Sternschnuppen wiederkehrt, weist uns nur dahin, dafs, wie es einen Asteroïden- oder Planetoïdenring giebt, so wahrscheinlich auch Ringe von kleinen Meteoriten im Sonnensysteme existiren, durch welche wir mit der Erde in verhältnifsmäfsigen Zeitabschnitten durchgehen, — eine Vermuthung, welche von Astronomen schon vielfältig ausgesprochen worden ist.

Dafs nicht allein die Meteoriten, sondern auch Feuerkugeln und Sternschnuppen der Erde sich zuneigen, also *fallen*, ist durch die Beobachtungen, welche den gröfsten

Glauben verdienen, überall dargethan. Sie haben also einen Stoff zur Grundlage, der dem Gesetze der Schwere unterliegt, d. i. einen Meteoriten, wenn er auch noch so klein, noch so locker und leicht verbrennlich seyn sollte.

Die Kürze der *Zeitdauer* der Erscheinung ist auf beiden vollkommen gleich. Die einen wie die andern werden sichtbar, vergröfsern sich häufig, weil sie sich nähern, und verschwinden, alles nach gutbeglaubigten Berichten übereinstimmend innerhalb 2 — 5 — 10 höchstens 15 Sekunden (Benzenberg, Jul. Schmidt). Nur der zurückgebliebene Schweif leuchtete in seltenen Fällen länger.

Auch in der *Geschwindigkeit* ihrer Bewegung kommen sie einander gleich. Beiden messen genaue Beobachter wie Benzenberg, Brandes, Olbers, Heis, Jul. Schmidt u. a. m. in der Sekunde das Durchlaufen eines Weges von 4 bis 9 Meilen Länge bei; also besitzen beide in gleicher Weise sogenannte planetarische Geschwindigkeit.

Man hat früher eine Zeit lang behauptet, die Sternschnuppen seyen tellurischer *Herkunft*. Davon sind die Neuern bekanntlich gänzlich abgekommen, und die Sternschnuppen sind ebenso kosmischen Ursprungs, wie die Meteoriten es sind.

Dafs verhältnifsmäfsig *weit mehr* Sternschnuppen und Feuerkugeln als Meteoriten erscheinen, findet seinen natürlichen Grund in dem Unterschiede ihrer Gröfse. Hr. Jul. Schmidt zeigt uns, dafs mit einem guten freien Auge in Einer Nacht manchmal tausende Sternschnuppen von sechster Sterngröfse, ja mit dem Telescope unzählbare Schaaren derselben von achter bis zehnter Gröfse wahrgenommen werden können, die sich jedoch alle, auch die fernsten, nicht anders verhalten, als die mit freiem Auge sichtbaren gewöhnlichen Sternschnuppen. Wir haben gesehen, dafs ein einziger Meteorit von der Gröfse wie *Seres, Borkut, Kaba, Bremervörde, Siena, Utrecht, Madaras, Bitburg* aus tausenden von kleinen Meteoritchen besteht. Wo also diese sich noch nicht geschaart haben, nicht zu einem Schwarme, nicht zu einem festen Klumpen zusammengegangen und un-

ter sich fest geworden sind, da sind Millionen kleiner Steinchen frei gewesen, die alle miteinander vereint erst Einen Stein bilden mochten. Es können also zahllose kleinste Meteoritchen in der Atmosphäre verbrennen, bis einmal Ein Meteorit von solcher Gröfse auftritt, dafs er während seines Sturzes nicht verflüchtigt wird und in fester Form auf dem Erdboden ankommt.

Hr. Jul. Schmidt in seiner Schrift »die Sternschnuppen« macht uns darauf aufmerksam, dafs viele *Schweife anfangs schwächer, in der Mitte breiter, und am Ende wieder schmäler* sich zeigen. Die Erklärung wird keine Schwierigkeit haben. Beim Eintritte in die Atmosphäre ist die Luft noch sehr dünne, das Feuer schwach genährt und der Körper am Entferntesten von uns. Er nähert sich in dichterer Luft und das Feuer erscheint verstärkt und gröfser weit näher. Endlich verkleinert sich derselbe, indem er verbrennt und sein Feuer geht auf die Neige, es wird kleiner und die Sternschnuppe erlischt mit seiner Aufzehrung und Zerstreuung. — Wenn die schweiflosen Sternschnuppen heller leuchten als die beschweiften, wie wir von Hrn. Schmidt lernen, der 4000 Sternschnuppen beobachtet hat, so sind die Letztern durch ausgestofsenen Rauch, wie wir ihn bei den Meteoriten sehen, in ihrem Glanze getrübt, während die erstern nur Gase als Verbrennungsproduct liefern werden, die ihrem Lichte keinen Eintrag thun. Graue Schweife sind wohl nichts anderes als erleuchteter Rauch, wie wir ihn bei vielen Meteoriten deutlich beobachteten.

Wenn die Sternschnuppen mit *verschiedenen Farben* leuchten, mit Weifs, Gelb, Roth, Smaragdgrün, sogar mit Blau prangen, so wissen wir, dafs die Meteoriten aus Bestandtheilen sehr verschiedener vorwaltender Menge zusammengesetzt sind, daher in jeder Farbe brennen können. — *Krumme Bahnen* erklärt uns Hr. Jul. Schmidt aus einem Schwerpunkt, der nicht in der Mitte des Sternschnuppenkörpers liegt. So wie er den Widerstand der Luft zu

bekämpfen bekommt, der ungleich auf seine Seiten wirkt, wird er von der geraden Richtung abgelenkt.

Derselbe findet durch Beobachtung und Rechnung, dafs die Sternschnuppen, selbst die zahllosen teleskopischen, nicht wohl 30 *Meilen Höhe* übersteigen. Ungefähr ebenso hoch berechnen Physiker, namentlich ein anderer G. G. Schmidt zu Giefsen, die endliche Höhe der Atmosphäre.

Um das Gesagte alles in wenig Worte zusammenzufassen, so stellen sich Sternschnuppen, mit freiem Auge sichtbare und teleskopische Feuerkugeln, stille und donnernde, als eine und dieselbe Naturerscheinung, als ein und dasselbe Meteor heraus, und der Unterschied liegt alleinig in ihrer ungleichen Gröfse und deren Folgen.

Wenn die Meteoriten einerseits, wie ich in der VI. dieser Abhandlungen dargethan zu haben glaube, an der Zusammensetzung der Cometen wesentlichen Antheil haben, anderseits aus der gegenwärtigen Auseinandersetzung, wenn ich nicht irre, hervorgehen wird, dafs sie mit den Sternschnuppen und Feuerkugeln zusammen fallen; so nimmt die Materie der Meteoriten an den Vorgängen am Himmel einen immer gröfsern Antheil; jeden Tag begegnen wir ihnen am Firmamente; die Rolle die sie im Weltraume spielen, nimmt an Inhalt mehr und mehr zu; die Astronomen klassificiren Fixsterne, Planeten, Asteroïden, Trabanten, Cometen; aber bald werden sie nicht länger sich sträuben können, ein neues Sterngenus, das an den Pforten ihrer Observatorien anpocht, einzulassen. Sie werden ein frisches Blatt im Buche der Sternkunde den Meteoriten eröffnen müssen.

III. *Ueber die Spannkraft der Dämpfe; von Hrn. v. Regnault.*

(*Compt. rend. Vol. L, p.* 1063.)

Im August 1854 überreichte ich der Akademie die Hauptresultate von Versuchen, welche ich gemacht, um die zwischen den Spannkräften der Dämpfe und den entsprechenden Temperaturen stattfindenden Gesetze zu bestimmen. Diese Arbeit bezieht sich auf eine lange Reihe von Versuchen, deren ersten Theil ich 1845 veröffentlichte, und die hauptsächlich bezweckt, die physischen Elemente zu sammeln, die nothwendig sind, um die theoretische Arbeit zu berechnen, welche man von einer Substanz erhalten kann, wenn man sie mittelst einer bekannten Wärmemenge in elastische Flüssigkeit verwandelt, oder auch, wenn die elastische Flüssigkeit unter Verlust einer gewissen Wärmemenge eine bekannte Bewegungsarbeit verrichtet, indem sie entweder, wie in der Condensations-Dampfmaschine, den flüssigen Zustand wieder annimmt, oder blofs an Volumen zunimmt, wie es der Fall ist in den Hochdruckmaschinen ohne Condensation und in den Maschinen mit erhitztem Gase.

Das Gesetz, welches die Spannkräfte der Gase und Dämpfe mit der Temperatur verknüpft, spielt nothwendig eine grofse Rolle bei dieser allgemeinen Aufgabe. Ueberdiefs scheint es, dafs es eins der einfachsten der Wärmetheorie seyn mufs, denn es hängt nur ab von zwei scharf festgesetzten und genau bestimmbaren Elementen, von den Temperaturen und von den Drucken, denen die elastischen Flüssigkeiten das Gleichgewicht halten.

Eine einzige Angabe wird begreiflich machen, weshalb mich diese Untersuchungen so sehr interessirten, und weshalb ich die Elemente dazu mit solcher Beharrlichkeit sammelte. Meine Arbeit erstreckt sich nämlich von den Gasen, die man durch Druck zu liqueficiren vermag, bis zu

Substanzen wie Quecksilber und Schwefel, deren Siedepunkt nicht so hoch ist, dafs man sie nicht in den Apparaten, die man bisher zu construiren vermochte, unter hohem Druck im Sieden erhalten könnte.

Die Abhandlung, welche die Gesammtheit dieser Untersuchungen enthält, ist seit mehren Jahren gedruckt; sie steht im 26. Bande der *Mémoires de l'Académie.* Die Veröffentlichung wurde durch nicht in meinem Willen stehende Umstände verzögert, besonders durch die Nothwendigkeit, dafs ich selber, wie ich es für den Wasserdampf gethan (*Mémoires de l'Académie T. XXI*), die durch die einzelnen Versuche gegebenen Punkte, so wie die graphischen Curven, welche die Gesammtheit derselben darstellen, in Kupfer stechen mufste.

Diese Abhandlung zerfällt, wie ich schon 1854 (*Compt. rend. T. XXXIX, p.* 301, 345 *et* 397[1])) ankündigte, in fünf Theile.

1. Der erste enthält meine Untersuchungen über die Spannkräfte der gesättigten Dämpfe innerhalb einer grofsen Temperaturstrecke.

2. Der zweite beschäftigt sich mit den Spannkräften der Dämpfe von Salzlösungen und den Siedepunkten derselben unter verschiedenen Drucken.

3. In der dritten befasse ich mich mit denselben Dämpfen in Luft und anderen Gasen.

4. Der vierte handelt von den Spannkräften der Dämpfe zweier flüchtigen Flüssigkeiten, die in einander gelöst, oder, wenn sie keine Lösekraft aufeinander ausüben, blofs superponirt sind.

5. Im letzten endlich suche ich zu ermitteln, ob der starre oder flüssige Zustand eines selben Körpers, bei derselben Temperatur, einen Einflufs habe auf die Spannkraft des gesättigten Dampfes, den er ausgiebt.

Heute komme ich nur auf die vier letzten Theile der Abhandlung zurück; die allgemeinen Schlüsse, die ich glaubte aus meinen Versuchen ziehen zu können, scheinen mir in den *Comptes rendus* von 1854 hinreichend angegeben, Ich

1) Auch diese Ann. Bd. 93, S. 537 *P.*

bitte die Akademie nur um Erlaubnifs, einige Entwicklungen über den ersten Theil geben zu dürfen, denjenigen, der von den Spannkräften gesättigter Dämpfe im Vacuo handelt, worüber ich in meiner Mittheilung von 1854 nur einige Beispiele anführen konnte.

Die mannichfaltigen Apparate, welche ich zu diesen Untersuchungen angewandt habe, sind in der Abhandlung beschrieben. Ich will mich nicht dabei aufhalten, sondern nur sagen, dafs sie auf zwei Methoden beruhen.

Die erste Methode, welche ich die *statische* nenne, besteht in der Bestimmung des Drucks, welcher, *bei Ruhe*, der Spannkraft des Dampfs, den ein Ueberschufs der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen aussendet, das Gleichgewicht hält. Bei der zweiten Methode, welche ich die *dynamische* nenne, ist der Dampf immer in Bewegung, und man bestimmt die Temperatur des Dampfs, den die siedende Flüssigkeit *fortwährend* unter verschiedenem Drucke aussendet.

Diese beiden Methoden gaben identische Resultate:

1. Wenn die Flüssigkeit vollkommen homogen ist. Dem ist nicht also, wenn sie unrein ist; die Gegenwart der kleinsten Menge eines fremden flüchtigen Körpers äufserst sich dann sogleich durch die Nicht-Superposition der beiden graphischen Curven, die den zwei Methoden angehören.

2. Wenn die Flüssigkeit keine grofse Molecular-Cohäsion darbietet. Im entgegengesetzten Fall siedet die Flüssigkeit intermittirend, unter heftigem Aufstofsen, und die Bestimmungen durch die dynamische Methode werden sehr unsicher.

Beide Methoden konnten mit Erfolg auf die meisten der von mir untersuchten Flüssigkeiten angewandt werden, und sie erlaubten die Spannkräfte derselben zu bestimmen von den niedrigsten Temperaturen an bis zu denen, die Drucken von 12 bis 15 Atmosphären entsprechen. Die meisten der durch Druck liqueficirbaren Gase geben Flüssigkeiten, welche eine grofse Molecular-Cohäsion besitzen und trotz ihrer ungemeinen Beweglichkeit, dem Sieden widerstehen. Man

kann ihre Spannkräfte nicht durch die statische Methode mit Sicherheit bestimmen. Will man die dynamische Methode anwenden, die des Siedens, so kann man das Thermometer nur dann in den Dampf der siedenden Flüssigkeit bringen, wenn die Temperatur des Siedens höher ist als die der umgebenden Luft; denn wenn diese Temperatur niedriger wäre, könnte der Dampf sich überhitzen und die Angaben des Thermometers würden fehlerhaft. Wenn das Thermometer in die siedende Flüssigkeit taucht, zeigt es während des Siedens keine constante Temperatur, obwohl der Druck unverändert bleibt. Die Angaben des Thermometers schwanken sehr, je nach der Art der Anbringung der Wärme. Das Sieden ist nicht continuirlich; es geschieht unter heftigem Aufstofsen, begleitet von trocknen Schlägen, ähnlich denen, welche der Wasserhammer bei plötzlichen Umwendungen macht. Diese Erscheinungen sind sehr verschieden nach dem Druck, unter welchem das Sieden geschieht. Gewisse Flüssigkeiten zeigen sie schon unter geringeren Drucken als dem der Atmosphäre, andere dagegen erst unter hohem Druck.

Die Gränzen, die ich bei diesem Auszuge einzuhalten genöthigt bin, erlauben mir nicht die an den einzelnen Substanzen gemachten Beobachtungen anzuführen, und eben so wenig die Art der graphischen Construction und die Interpolationsformeln auseinanderzusetzen, durch welche ich gesucht habe, die Gesammtheit meiner Versuche best möglich darzustellen. Ich werde blofs sagen, dafs von allen, successive vorgeschlagenen Interpolationsweisen, die von Prony aufgestellte Exponentialformel, welche Hr. Biot unter der Form

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

auf den Wasserdampf angewandt hat, am besten auf alle Substanzen pafst, die Gegenstand meiner Studien ausmachten. Diese Formel hat den Vorzug, fünf Constanten einzuschliefsen, zu deren Bestimmung man fünf Punkte der graphischen Curve mit aequidistanten Abscissen auswählen kann, so dafs die durch die Formel dargestellte Curve sich in

den intermediären Punkten nur sehr wenig von der graphischen Curve entfernen kann. Ueberdiefs zeige ich in meiner Abhandlung, dafs man bei einer grofsen Anzahl der von mir untersuchten Substanzen durch eine zweckmäfsige Verschiebung der festen Punkte, die zur Berechnung der Constanten dienen, ohne sich merklich von den Angaben der directen Beobachtung zu entfernen, eine Formel mit zwei Exponentialgröfsen

$$\log F = a + b\alpha^t + c\beta^t$$

berechnen kann, in welcher das Glied $c\beta^t$ nur kleinere Werthe als die wahrscheinlichen Beobachtungsfehler einführt, so dafs man die Formel auf die weit einfachere

$$\log F = a + b\alpha^t$$

zurückführen kann. Diese Betrachtung und die Aehnlichkeit, welche die graphischen Curven der verschiedenen Substanzen untereinander zeigen, wenn man $\log \frac{F}{760}$ als Ordinaten nimmt, läfst mich glauben, dafs das Gesetz zwischen den Spannkräften der Dämpfe und den Temperaturen sich unter einer sehr einfachen Form darstellen würde, wenn man zur unabhängigen Variabeln nähme nicht die Temperatur, wie wir sie auf eine ganz willkührliche Weise definiren, sondern ein anderes Element, welches in directer Beziehung stände zu der Constitution eines jeden Körpers und dessen Anfang für jeden derselben fixirt würde.

In den folgenden Tafeln habe ich die Spannkräfte der Dämpfe für verschiedene Temperaturen von fünf zu fünf Graden berechnet, nach den Formeln, die ich meinen Versuchen angepafst habe. Die Temperaturen sind die der von mir angewandten Quecksilberthermometer. In meiner Abhandlung gebe ich aufserdem die entsprechenden Tafeln, worin die Temperaturen vom Luftthermometer abgelesen sind. Die Umänderung der Temperaturen meines Quecksilberthermometers in die des Luftthermometers wurde durch besondere Versuche bestimmt.

Tafel I.

Flüssigkeiten von 14 bis 150° C. mittlerer Flüchtigkeit.

Spannkräfte des Dampfs von

Alkohol		Aether		Schwefelkohlenstoff		Chloroform	
T	*F*	*T*	*F*	*T*	*F*	*T*	*F*
	mm		mm		mm		mm
— 20°	3,34	— 20°	67,49	— 20°	43,48	+ 20°	160,47
— 15	4,69	— 15	87,89	— 15	60,91	25	199,40
— 10	6,58	— 10	113,35	— 10	81,01	30	245,91
— 5	9,21	— 5	144,82	— 5	104,40	35	301,13
0	12,83	0	183,34	0	131,98	40	366,20
+ 5	17,73	+ 5	230,11	+ 5	164,53	45	442,37
10	24,30	10	286,40	10	203,00	50	530,96
15	33,02	15	353,62	15	248,40	55	633,36
20	44,48	20	433,26	20	301,78	60	751,01
25	59,35	25	526,93	25	364,24	65	885,41
30	78,49	30	636,33	30	436,97	70	1038,09
35	102,87	35	763,27	35	521,36	75	1210,62
40	133,64	40	909,59	40	616,99	80	1404,57
45	172,14	45	1077,22	45	729,72	85	1621,52
50	219,88	50	1271,12	50	856,71	90	1863,12
55	278,61	55	1484,59	55	1000,87	95	2130,90
60	350,26	60	1728,52	60	1163,73	100	2426,52
65	436,99	65	2002,13	65	1346,86	105	2751,23
70	541,21	70	2307,81	70	1551,84	110	3106,83
75	665,52	75	2647,75	75	1780,28	115	3494,69
80	812,76	80	3024,41	80	2033,77	120	3916,17
85	985,97	85	3440,30	85	2313,90	125	4372,73
90	1188,43	90	3898,05	90	2622,23	130	4865,65
95	1423,52	95	4400,55	95	2960,30	135	5396,23
100	1694,92	100	4950,81	100	3329,54	140	5965,76
105	2006,34	105	5552,18	105	3731,37	145	6575,41
110	2361,63	110	6208,37	110	4167,18	150	7226,49
115	2764,74	115	6923,55	115	4638,14	155	7920,19
120	3219,68	120	7702,20	120	5145,43	160	8657,72
125	3730,41			125	5690,08	165	9440,04
130	4301,04			130	6273,03		
135	4935,40			135	6895,06		
140	5637,00			140	7556,88		
145	6410,62						
150	7258,73						
155	8185,02						

Tafel I.

Spannkräfte des Dampfs von

Benzin		Chlorkohlenstoff, $C^2 Cl^3$		Chlorwasserstoff-äther		Bromwasserstoff-äther	
T	*F*	*T*	*F*	*T*	*F*	*T*	*F*
	mm		mm		mm		mm
— 25°	2,37	0°	30,55	— 30°	110,24	+ 20°	380,30
— 20	4,94	+ 5	40,09	— 25	145,01	25	463,30
— 15	8,62	10	52,08	— 20	187,55	30	559,81
— 10	13,36	15	67,09	— 15	239,60	35	671,31
— 5	19,30	20	85,49	— 10	302,09	40	799,35
0	26,62	25	107,94	— 5	376,72	45	945,56
+ 5	35,60	30	135,12	0	465,18	50	1111,65
10	46,59	35	167,73	+ 5	469,32	55	1299,41
15	60,02	40	206,51	10	691,11	60	1510,69
20	76,34	45	252,31	15	832,56	65	1747,43
25	96,09	50	305,39	20	996,23	70	2011,57
30	119,89	55	367,68	25	1184,17	75	2305,24
35	148,37	60	439,66	30	1398,99	80	2630,45
40	182,27	65	522,26	35	1643,24	85	2989,38
45	222,37	70	616,48	40	1919,58	90	3384,22
50	269,51	75	723,29	45	2230,71	95	3817,11
55	324,61	80	843,70	50	2579,40	100	4290,33
60	388,62	85	978,71	55	2668,43	105	4806,11
65	462,57	90	1129,04	60	3400,54	110	5266,67
70	547,51	95	1296,47	65	3878,52	115	5974,26
75	644,59	100	1481,19	70	4405,03	120	6631,08
80	756,63	105	1684,45	75	4982,72	125	7339,33
85	879,55	110	1907,21	80	5614,11	130	8101,15
90	1019,96	115	2150,47	85	6301,61	135	8918,64
95	1177,10	120	2415,23	90	7047,51	140	9793,86
100	1352,27	125	2702,54	95	7853,92		
105	1546,59	130	3013,49	100	8722,76		
110	1761,29	135	3349,28				
115	1997,48	140	3711,23				
120	2256,26	145	4100,81				
125	2538,66	150	4519,73				
130	2845,66	155	4969,97				
135	3178,18	160	5453,88				
140	3537,05	165	5974,28				
145	3923,00	170	6534,58				
150	4336,70	175	7138,90				
155	4778,69	180	7792,33				
160	5249,43	185	8501,02				
165	5749,26	190	9272,67				
170	6278,40	195	10116,74				
175	6837,04						
180	7425,66						
185	8042,41						

Tafel I.

Flüssigkeiten mit Siedepunkt über 150° C.

Spannkraft der Dämpfe von

Iodwasserstoffäther		Methylalkohol		Aceton	
T	*F*	*T*	*F*	*T*	*F*
	mm		mm		mm
0°C.	41,95	— 20°C.	6,27	20°C.	197,89
5	54,14	— 15	9,29	25	226,27
10	69,20	— 10	13,47	30	281,00
15	87,64	— 5	19,17	35	345,15
20	110,02	0	26,82	40	420,15
25	136,95	+ 5	36,89	45	507,52
30	169,07	10	50,13	50	602,86
35	207,09	15	67,11	55	725,95
40	251,73	20	88,67	60	860,48
45	303,77	25	115,99	65	1014,32
50	364,00	30	149,99	70	1189,38
55	433,21	35	192,01	75	1387,62
60	512,25	40	243,51	80	1611,05
		45	306,13	85	1861,81
		50	381,68	90	2141,66
		55	472,20	95	2452,81
		60	579,93	100	2797,27
		65	707,33	105	3177,00
		70	857,10	110	3593,96
		75	1032,14	115	4050,02
		80	1238,47	120	4546,86
		85	1470,92	125	5086,25
		90	1741,67	130	5669,72
		95	2051,71	135	6298,68
		100	2405,15	140	6974,43
		105	2806,27		
		110	3259,60		
		115	3769,80		
		120	4341,77		
		125	4980,55		
		130	5691,30		
		135	6479,32		
		140	7337,19		
		145	8308,87		
		150	9361,35		

Tafel II.

Spannkräfte der Dämpfe von

Terpenthinöl		Citronenöl		Methyl-Oxaläther	
T	F	T	F	T	F
	mm	°	mm	°	mm
0°C.	2,07	98,99	69,80	109,41	117,26
10	2,94	115,40	129,39	109,53	117,46
20	4,45	115,10	129,09	125,98	222,67
30	6,87	124,85	178,31	126,06	222,87
40	10,80	125,03	179,01	136,45	320,11
50	16,98	137,00	263,42	145,14	423,37
60	26,46	147,35	357,04	155,70	591,36
70	40,64	155,52	449,23	164,30	761,35
80	61,30	165,08	576,50	188,92	1589,81
90	90,61	174,25	748,67	192,37	1589,81
100	131,11	174,16	749,69	217,16	2958,68
110	185,62	201,60	1439,68	228,95	3875,95
120	257,21	223,30	2328,04	237,16	4849,72
130	318,98	236,65	3213,49	864,48	763,48
140	464,02	239,70	4374,42	242,86	4867,83
150	605,20			253,53	6203,14
155	686,37				
160	775,09				
165	871,27				
170	975,42				
175	1090,11				
180	1207,92				
185	1336,45				
190	1473,24				
195	1618,26				
200	1771,47				

Die Versuche mit dem Terpenthinöl wurden bis zu viel bedeutenderen Drucken getrieben; allein ich halte es für unnütz, sie hier anzuführen, weil sie sich auf ein in seiner Molecular-Constitution gänzlich verändertes Oel beziehen. In meiner Abhandlung habe ich die Versuche beschrieben, durch welche ich die isomeren Modificationen studirte, welche das Oel beim Sieden unter verschiedenem Drucke successive erleidet.

Das Citronenöl zeigte nach Beendigung der Versuche denselben Siedepunkt unter dem Druck der Atmosphäre wie zuvor; allein es hatte sein Drehvermögen auf das polarisirte Licht gänzlich eingebüfst.

Der Methyl-Oxaläther siedet unter Drucken, die den

der Atmosphäre wenig übersteigen, ziemlich regelmäfsig, allein unter stärkeren Drucken wird das Sieden sehr unregelmäfsig und erzeugt heftiges Aufstofsen.

Tafel III.

Spannkräfte des Quecksilberdampfs

T	F	T	F	T	F	T	F
	mm		mm				
0°	0,0200	140°	3,0592	280°	155,17	420°	2177,53
10	0,0268	150	4,2664	290	194,46	430	2533,01
20	0,0372	160	5,9002	300	242,15	440	2933,99
30	0,0530	170	8,0612	310	299,69	450	3384,35
40	0,0767	180	11,00	320	368,73	460	3888,14
50	0,1120	190	14,84	330	450,91	470	4449,45
60	0,1643	200	19,90	340	548,35	480	5072,43
70	0,2410	210	26,35	350	663,18	490	5761,32
80	0,3528	220	34,70	360	797,74	500	6520,25
90	0,5142	230	45,35	370	954,65	510	7353,44
100	0,7455	240	58,82	380	1136,65	520	8264,96
110	1,0734	250	75,75	390	1346,71		
120	1,5341	260	96,73	400	1587,96		
130	2,1752	270	123,01	410	1863,73		

Die Temperaturen beziehen sich hier auf das Luftthermometer. Unter schwächeren Drucken als dem der Atmosphäre siedet das Quecksilber ziemlich regelmäfsig. Unter dem atmosphärischen Druck beginnt das Aufstofsen, das in dem Maafse stärker wird als der Druck zunimmt; bei einem Druck von 10 Atmosphären sind die Stöfse so heftig, dafs sie ein eben so starkes Geräusch machen wie ein Schmiedehammer, der auf den Ambofs schlägt. Man hat jeden Augenblick zu fürchten, dafs der Apparat in Stücke zerspringe.

Tafel IV.

Sehr flüchtige Flüssigkeiten, Liqueficirte Gase.

Spannkräfte des Dampfs von

Schwefliger Säure		Ammoniak		Schwefelwasserstoff	
T	F	T	F	T	F
		°	mm	°	mm
—30°C.	mm	—78,2	157,95	—78,2	441,42
—25	373,79	—40	528,61	—30	2808,57
—20	479,46	—35	684,19	—25	3508,02

Spannkräfte des Dampfs von

Schwefliger Säure		Ammoniak		Schwefelwasserstoff	
T	F	T	F	T	F
	mm		mm		mm
−15°	607,90	−30°	876,58	−20°	4273,01
−10	762,49	−25	1112,12	−15	5090,18
− 5	946,90	−20	1397,74	−10	5945,00
0	1165,06	−15	1740,91	− 5	6822,74
+ 5	1421,14	−10	2149,52	0	7709,27
10	1719,55	− 5	2632,25		
15	2064,90	0	3162,87		
20	2462,05	+ 5	3854,47		
25	2915,97	10	4612,19		
30	3431,80	15	5479,86		
35	4014,78	20	6467,00		
40	4670,23	25	7581,16		
45	5403,52	30	8832,20		
50	6220,01	35	10144,00		
55	7125,02	40	11776,42		
60	8123,80	45			
65	9221,40				

Die Condensation der Gase geschah in demselben Apparat, der zur Bestimmung der Spannkräfte diente, und ich hatte es so eingerichtet, daſs man ihn darauf vollständig von den letzten Spuren von Luft oder etwaigen anderen Gasen befreien konnte. Die Liquefaction der schwefligen Säure geschah leicht unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre, sobald der Apparat in eine Kältemischung getaucht war. Beim Ammoniak und Schwefelwasserstoff tauchte man den Apparat in ein Gemenge von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium, und comprimirte dann das Gas mit einer Handpumpe. Man traf nur die Sorgfalt, die gewöhnlichen Fette der Pumpen durch feste, nicht verseifbare Oele zu ersetzen. Ein Druck von 2 bis 3 Atmosphären reichte solchergestalt hin, so viel Ammoniakgas zu liqueficiren als man wollte; beim Schwefelwasserstoffgas aber muſste man den Druck auf 7 bis 8 Atmosphären bringen.

Ich hatte Gelegenheit, diese Gas-Liquefactionen in groſsem Maaſsstabe vorzunehmen, für Untersuchungen, deren Resultate ich künftig der Akademie vorlegen werde, beson-

ders zur Bestimmung der latenten Verdampfungswärme sehr flüchtiger Flüssigkeiten unter verschiedenen Drucken und zur Untersuchung der Wärmemengen, welche Gase bei Ausdehnung absorbiren. Ich will hier kurz, dafs dabei angewandte Verfahren angeben.

Ich bereite Kohlensäuregas dadurch, dafs ich gehörig verdünnte Chlorwasserstoffsäure in stetiger und regelmäfsiger Weise auf zerstofsenen und in einer sehr grofsen Glasflasche enthaltenen Marmor gelangen lasse. Die entsäuerte und mit Chlorcalcium beladene Lösung fliefst ab in dem Maafse wie sie sich bildet, und das Kohlensäuregas begiebt sich in ein Gasometer von 1 Kubikmeter Raumgehalt. Eine aus mehren Stiefeln bestehende und durch eine Dampfmaschine bewegte Druckpumpe schöpft das Gas aus dem Gasometer und führt es zunächst über trocknende Substanzen; sie treibt es in einen ersten Recipienten von 3 bis 4 Liter Raumgehalt, welcher blofs als Regulator dient. Dann geht das Gas frei in einen zu seiner Verdichtung bestimmten Apparat, welcher in einer Kältemischung von Eis und krystallisirtem Chlorcalcium steht. Das nicht condensirte Gas begiebt sich in einen zweiten geschlossenen Recipienten von 5 Litern, der hinter dem Apparate steht. In diesen letzten Recipienten treten die Luft und die fremden, nicht liquefícirbaren Gase, welche man durch zeitweiliges Oeffnen eines Hahns austreten läfst.

Dieselbe Vorrichtung dient zur Liquefícirung im Grofsen von Stickstoffoxydul und Schwefelwasserstoff. Allein für Gase, die sich durch den Contact mit Fetten und den Pumpenkolben leicht verändern, wende ich eine besondere Druckpumpe an, in welcher das Gas nur mit Quecksilber in Berührung kommt. Diese Pumpe besteht aus zwei gleichen gufseisernen Stiefeln, die zu einem U vereinigt sind. Der erste Stiefel ist ausgeschliffen; er enthält den vollen Kolben, welcher bei seiner Bewegung blofs auf eine Menge Quecksilber wirkt, die einen der Stiefel genau füllt. Das System der beiden Ventile, das ein- und das ausschlagende,

ist am zweiten Pumpenstiefel befestigt. Man begreift, dafs bei dieser Einrichtung das Gas niemals mit dem Kolben oder mit eingefetteten Wänden in Berührung kommt.

Wegen seiner grofsen Wärmecapacität, seiner grofsen latenten Verdampfungswärme, der Leichtigkeit seiner Bereitung und seiner Auffangung im gasigen Zustand, hat das flüssige Ammoniak besonders meine Aufmerksamkeit erregt. Ich nahm mir vor, mich desselben vorzüglich zu bedienen, um sehr feste Temperaturen zu erlangen, indem ich es unter verschiedenen Drucken sieden liefs. Ich bereite Ammoniakgas, indem ich einen Faden concentrirter Ammoniaklösung unausgesetzt in einen kupfernen Staucher treten lasse, der eingeschlossen ist in einen kleinen Kessel mit Wasser, welches durch eine Gaslampe im Sieden erhalten wird. Der Staucher befindet sich soweit umgeben vom Dampf des siedenden Wassers. Das Ammoniak fliefst in einer Spirale längs den Wänden und die fast des Ammoniaks beraubte Flüssigkeit fliefst durch eine untere Tubulatur ab, die mehre Decimeter tief in die vorher abgeflossene Flüssigkeit eintaucht. Das von der Pumpe aufgesogene Ammoniakgas geht durch mehre kupferne Recipienten, die mit Stücken von sodirtem Kalk gefüllt sind. Die Pumpe selbst regulirt die Erzeugung des Gases und die Fortführung in den Recipienten, der in einer Kältemischung von Eis und Chlorcalciumhydrat steht. Mittelst dieser Vorrichtung kann man in einigen Stunden leicht mehre Liter flüssiges Ammoniak erhalten.

Um einen Apparat einer niedrigen festen Temperatur auszusetzen, ajustirt man ihn hermetisch in dem Condensations-Recipienten und comprimirt das Ammoniakgas in diesem Recipienten, der in einer Kältemischung steht. Wenn er hinreichend mit Flüssigkeit gefüllt ist, nimmt man die Kältemischung fort, und setzt den Recipienten in Verbindung mit einem meiner grofsen Luftbehälter, worin man den Druck strenge gleich erhält, gröfser oder kleiner als den atmosphärischen. Das Ammoniak destillirt somit unter beliebig schwachen Drucken ab, die man leicht vollkommen

constant erhält, sobald man das Ammoniakgas verhindert bis zum Luftbehälter zu gelangen. Zu dem Ende bringt man vor diesem Behälter erst ein cylindrisches Gefäſs an, welches Eisstücke enthält, die, indem sie schmelzen, das Ammoniak fast gänzlich wieder lösen, und dann ein zweites solches Gefäſs, welches gefüllt ist mit groben mit Schwefelsäure benäſsten Bimsteinstücken.

Mittelst dieser Vorrichtung hoffte ich niedrige, vollkommen feste Temperaturen zu erhalten, allein aus Gründen, die ich S. 405 angegeben, ist dem nicht also. Man erhält nur eine gewisse Regelmäſsigkeit, wenn man einen starken Strom kleiner Luftblasen aus einer Brause durch das flüssige Ammoniak leitet, wodurch die Flüssigkeit beständig umgerührt und deren Viscosität zerstört wird. Ein Luftthermometer muſs mit dem Apparat in Verbindung stehen und ganz in das flüssige Ammoniak tauchen. Mittelst einer regulirenden Schraube regelt man den Zutritt der Luftblasen, um somit das Thermometer stillstehend zu erhalten.

IV. *Beschreibung eines Ophthalmometers nach Helmholtz; vom Inspector Meyerstein in Göttingen.*

Die Untersuchungen vom Prof. Helmholtz über Accomodation des Auges, haben bekanntlich das von ihm erfundene Ophthalmometer hervorgerufen. Dieses Instrument gehört wohl zu den wenigen, welche durch die Einfachheit des Princips, durch die Leichtigkeit, mit welcher dieselben angewendet werden können, und durch den hohen Grad der Genauigkeit, welcher damit zu erreichen ist, eine besondere Beachtung verdienen.

Im Jahre 1857 forderte Prof. Helmholtz mich auf,

für ihn ein Ophthalmometer auszuführen, zu welchem Zwecke ich dessen Abhandlung »über die Accomodation des Auges« in v. Gräfe's Archiv Band 1, Abtheilung 2 benutzte. Ich habe seit jener Zeit viele solcher Instrumente angefertigt, die jedoch von der ursprünglichen Construction, wenn auch nicht in dem Haupttheile doch in manchen Beziehungen, welche zum bequemen und sicheren Gebrauche dienen, abweichen. Ich komme daher der an mich ergangenen Aufforderung nach, in diesen Annalen eine vollständige Beschreibung des Instrumentes zu geben, wie es zuletzt aus meiner Werkstätte hervorgegangen ist.

Zur Erklärung des Princips, auf welchem das Ophthalmometer beruht, gebe ich Helmholtz eigene Worte: »Es sey Fig. 1 Taf. VII *A* ein Fernrohr, vor dessen Objectivglase und schräg gegen seine Axe die beiden planparallelen Glasplatten $a_1\, b_1$ und $a_2\, b_2$ so stehen, daſs die dem Beschauer zugewendete Hälfte des Objectivglases ihr Licht durch die Platte $a_2 b_2$, die abgewendete durch die Platte $a_1 b_1$ empfängt, Das Fernrohr sey auf das Object cd eingestellt, dann erscheint ihm durch die Platte $a_1\, b_1$ das Bild nicht in cd, sondern in $c_1\, d_1$ und durch die Platte $a_2\, b_2$ in $c_2\, d_2$. Beide Bilder erscheinen gleichzeitig in dem Gesichtsfelde des Fernrohrs neben einander.

Wenn man nun die Glasplatten so weit dreht, daſs das Ende d_1 des ersten mit dem Ende c_2 des zweiten Bildes zusammenfällt, und man die Winkel kennt, um welche die Glasplatten gedreht sind, so läſst sich daraus die Länge cd berechnen, ohne daſs man dazu die Entfernung von *A* und cd zu kennen braucht. Die Einstellung der betreffenden Ränder kann sehr scharf geschehen, selbst wenn sich das Gesichtsobject ein wenig bewegt, da die beiden Bilder $c_1\, d_1$ und $c_2\, d_2$ sich immer genau in derselben Weise mit bewegen, und ihre Berührung dabei nicht gestört wird. Hat man weit abstehende Gegenstände zu beobachten, so braucht man die Winkel zwischen den beiden Glasplatten und der Gesichtslinie nicht gleich zu machen, man kann sogar eine von den Platten ganz weg lassen. Wenn man aber ver-

hältnifsmäfsig nahe Gegenstände beobachten will, wie es meist der Fall seyn wird, müssen beide Platten gleich dick seyn, und nach entgegengesetzten Seiten hin denselben Winkel mit der Gesichtslinie bilden. Die Platten verschieben nämlich das Bild des gesehenen Gegenstandes nicht nur nach der Seite, sondern nähern es auch etwas. Wenn nun die Annäherung für die beiden Bilder desselben Gegenstandes verschieden grofs ist, kann man das Fernrohr nicht gleichzeitig auf beide einstellen, und deshalb die Lage der Bilder nicht genau vergleichen.«

Beschreibung des Instrumentes.

Zwei vollkommen ebene Planparallelgläser sind in einem starken Messingrahmen der Art befestigt, dafs dieselben vollkommen in *einer* Ebene liegen. Dieser Rahmen ist, wie aus dem Folgenden hervorgeht, in der Mitte durchschnitten. An den beiden gegenüberliegenden Seiten Fig. 2 Taf. VII, sind 2 Stahlzapfen $A A'$ befestigt, welche genau in einer Axe liegen, senkrecht gegen den Schnitt der Parallelgläser, und parallel mit den Flächen derselben seyn müssen. Mit diesem Zapfen $A A'$, folglich auch mit dem Metallrahmen, ist an einer jeden Seite desselben ein gezahntes Rad $R R$ verbunden.

Fig. 3 Taf. VII. Ein Kasten von Messing dient zur Aufnahme dieser Vorrichtung. Es passen nämlich die konischen Theile $a a'$ des Zapfen $A A'$ in zwei konische Löcher der gegenüberliegenden Platten $P P'$ des Kastens so vollkommen als möglich; diese Löcher selbst liegen ebenfalls in einer Axe, so, dafs die eben gemachte Bedingung, in Bezug des Zapfen, nicht gestört wird. Auf einem jeden, aufserhalb des Kastens, durchtretenden Theil des Stahlzapfens, ist ein in ganze Grade getheilter Kreis $K K'$ durch eine Schraubenmutter befestigt, an welchem man mittelst Nonius Zehntel eines Grades abliest. Die beiden Platten $P P'$ sind an beiden Enden durch zwei Metallstücke verbunden, deren

eines zur Aufnahme eines Fernrohrs und deren anderes zur Aufnahme einer negativen Linse dient, wenn man das Fernrohr für entfernte Gegenstände anwenden will. Da aus der Theorie des Instrumentes hervorgeht, daſs die Glasplatten in entgegengesetzter Richtung sich drehen müssen, so sind zu diesem Zwecke zwei Getriebe angebracht, von denen das Eine in das Rad *R*, das Andere in das Rad *R'* eingreift; die Getriebe selbst aber greifen in der Mitte in einander. Fig. 4 Taf. VII zeigt dieses deutlich, sie giebt die innere Ansicht aller Theile bei senkrechter Stellung der Glasplatten gegen die optische Axe des Fernrohrs.

Fig. 3 Taf. VII ist ein Durchschnitt durch die Mitte der Glasplatten, ebenfalls bei senkrechter Stellung derselben, parallel zur optischen Axe des Fernrohrs. Da in den meisten Fällen das Fernrohr dieses Instrumentes nur für nahe Gegenstände gebraucht wird, so hat Helmholtz zwei achromatische Objective, deren Brennweiten sich wie 3 : 8 verhalten, der Art voreinander gebracht, daſs die Crownglaslinsen des einen Objectives nach hinten gegen die Crownglaslinse des anderen gekehrt zu sitzen kommt. Ich zog es jedoch vor, Objective zu construiren, welche für sehr nahe Gegenstände berechnet sind, deren Wirkung, auch nach dem Urtheile des Hrn. Professor Helmholtz sehr befriedigend ist.

Es ist eine wesentliche Bedingung, daſs die in dem Kasten drehbaren Planparallelgläser bei irgend einer bestimmten Einstellung der eingetheilten Kreise, z. B. bei 0, senkrecht gegen die optische Axe des Fernrohrs stehen, oder daſs man die Abweichung derselben von 90°, die nur sehr gering seyn darf, kenne. Um diese Abweichung ermitteln zu können, habe ich den Kasten, welcher die Planparallelgläser einschlieſst, nicht direct mit dem Fernrohre verbunden, ich habe vielmehr in diesen Kasten Fig. 3 Taf. VII eine Hülse *H* geschraubt, in welcher sich das Objectivende des Fernrohrs schieben läſst, so daſs man den Kasten um das Fernrohr mit Sicherheit drehen kann. Die Hülse *H*

trägt eine runde Scheibe S, welche sich gegen eine andere S', von gleichem Durchmesser, die auf dem Fernrohre sitzt, anlegt. Die erste dieser Scheiben ist mit einer groben Eintheilung (von 5 zu 5 Grad) versehen, die zweite mit einem Index. Sind nun die Planparallelgläser wirklich senkrecht gegen die optische Axe, so mufs, wenn man auf ein entferntes Object das Fadenkreuz des Oculars scharf eingestellt hat, das Object dieselbe Lage gegen das Fadenkreuz behalten, wenn auch der Kasten von 0 bis 180° um die Axe des Fernrohrs gedreht wird. Diese Drehung wird an den erwähnten Scheiben SS' wahrgenommen. Das Instrument hat keine Correction um eine, etwa vorhandene, Abweichung der Planparallelgläser aufzuheben; es mufs dasselbe von Hause aus so frei als möglich davon seyn. Würde aber dennoch ein erheblicher Fehler stattfinden, so läfst er sich durch zwei Beobachtungen eliminiren, indem man bei der Stellung des Kreises an der Hülse einmal bei 0° und dann bei 180° beobachtet, und aus beiden Beobachtungen das Mittel nimmt. Diese Drehbarkeit des Kastens hat aber aufserdem den Zweck, die Bilder, von welchen später die Rede seyn wird, in eine gerade Linie zu bringen, da dieses für die Schärfe der Messung durchaus nothwendig ist. Das Fernrohr selbst ist mit einer Drehungsaxe versehen, wie die der Theodoliten, welche mit ihren Endzapfen in einer Stütze liegt, Fig. 5 Taf. VII. An dieser Stütze ist ein cylindrischer Zapfen befestigt, welcher in eine mit einem Dreifufse versehene hohle Säule pafst, so dafs also das Fernrohr höher und tiefer gestellt, im Azimuth gedreht und mittelst einer Schraube festgeklemmt werden kann. An der Ocularseite des Fernrohrs sind zwei Gewichte befestigt, um dasselbe vollständig im Gleichgewicht mit dem Kasten zu bringen, und es läfst sich dadurch ohne die Drehungsaxe des Fernrohrs zu klemmen, dasselbe sanft gegen den Horizont neigen; es ist die Drehungsaxe erst dann mittelst der Schrauben FF' festzustellen, wenn das Instrument zu einer Messung vorbereitet ist.

Messung mit dem Instrumente.

Zur Bestimmung des Krümmungshalbmessers der Cornea bringt Helmholtz in einer Entfernung von 2 bis 3 Meter, von dem Auge des zu Beobachtenden an gerechnet, zwei Lampen an, deren Abstand c^m ein Meter beträgt. Eine Horizontallinie, welche auf der Mitte des Abstandes der beiden Lampen senkrecht ist, dient zur Orientirung des Ophthalmometers, indem die optische Axe des Fernrohrs in einer verticalen Ebene liegen soll, welche diese Horizontallinie enthält.

Die Entfernung des Fernrohrs von dem zu beobachtenden Auge kann 1000 bis 1200 Millimeter betragen; die Höhe des Auges soll der Höhe des Fernrohrs nahezu gleich seyn. Vor dem zu beobachtenden Auge ist ein schwarzer Schirm mit einer Oeffnung von etwa 25 Millimeter Durchmesser. Man stellt nun das Fernrohr des Instrumentes so ein, daſs man die Lichtpunkte, welche in der Cornea sich spiegeln, scharf sieht. Diese Lichtpunkte sind es, deren Abstand gemessen werden soll, und von der Schärfe dieser Messung hängt die genaue Bestimmung des Krümmmungshalbmessers ab. Bezeichnet man den Abstand des Auges von der Mitte des Abstandes der Lampe mit a, den Abstand der Lampen von einander mit b, und den Abstand der zu messenden Spiegelbilder mit β, den Krümmungshalbmesser mit r, so ist:

$$b : \beta = a : \tfrac{1}{2} r$$

$$r = \frac{2 a \beta}{b}$$

Die Messung des Abstandes dieser Spiegelbilder läſst sich auf verschiedene Weise vornehmen, indem man:

1) die Planparallelgäser so weit dreht bis der eine Lichtpunkt den anderen vollkommen deckt; man erhält dadurch zwei gleiche Abstände, also drei Lichtpunkte.

2) Man dreht die Planparallelgläser soweit bis der eine

Lichtpunkt den ursprünglichen Abstand halbirt; man erhält dann drei Abstände, welche einander gleich seyn müssen, also vier Lichtpunkte.

3) Man bringt durch die Drehung der Planparallelgläser den doppelten Werth des ursprünglichen Abstandes der beiden Lichtpunkte hervor, wodurch man also zwei neue Abstände erhält, von denen ein jeder dem ursprünglichen gleich seyn mufs.

Diese letzte Methode habe ich stets als diejenige gefunden, durch welche man die genauesten Resultate erhält, indem hierbei der Beobachtungsfehler im Verhältnifs zu der grofsen Anzahl Grade, welche man bei der Drehung der Planparallelgläser erhält, sehr gering ist. Ich habe deshalb stets nach dieser Methode gemessen und zwar in der Weise, dafs, wenn die Drehung der Planparallelgläser, in dem einen Sinne zwei neue Abstände gab, welche den ursprünglichen gleich waren, ich an den getheilten Kreisen den Stand derselben ablas und dasselbe Experiment machte, indem ich die Planparallelgläser in entgegengesetzter Richtung drehte und wieder den Stand der Kreise notirte. Auf diese Weise erhielt ich also den vierfachen Werth des eigentlichen Abstandes der Lichtpunkte. Für die häufige Anwendung des Ophthalmometers ist es zweckmäfsig, sich zuvor eine genaue Kenntnifs über den Werth der Drehung der Planparallelgläser, in linearem Maafse ausgedrückt, zu verschaffen. Da es nun, wie aus der Theorie des Instruments hervorgeht, gleichgültig ist, in welcher Entfernung das zu messende Object sich befindet, indem die lineare Verschiebung dieselbe bleibt, während der Gesichtswinkel für diese Verschiebung mit der Entfernung abnimmt, so stellt man in einer für den Beobachter bequemen Entfernung *c*ª 1 Meter vom Objective des Fernrohrs, einen, in ganze oder halbe Millimeter, getheilten Stab, dessen Eintheilung horizontal und in gleicher Höhe mit dem Fernrohre ist. Man dreht nun mittelst der Schraubenköpfe die Kreise, bis die Planparallelgläser in einer Ebene liegen; bei dieser Lage zeigen die beiden Kreise, an

welchen die Drehung der Planparallelgläser gemessen wird, auf Null. Nun richtet man das Fernrohr, um ein recht scharfes Bild der Eintheilung des Maafsstabes zu bekommen. Wenn nun an einem der Schraubenköpfe, durch welche die Kreise, also auch die Planparallelgläser, bewegt werden, so lange gedreht wird, bis der in ganze Millimeter getheilte Maafsstab in halbe Millimeter getheilt, durch die Verschiebung der einzelnen Theilstriche, erscheint, so liest man an den Kreisen den Angularwerth dieser Verschiebung ab. Dreht man nun zurück bis diese Halbirung nach der andern Seite stattfindet, so ergiebt die Summe beider Ablesungen m Mittel aus beiden Kreisen die Verschiebung für 1 Millimeter. Es sey im ersten Falle das Mittel der Ablesung beider Kreise 351°,35, im zweiten Falle 8°,85, so ist also der Angularwerth für ein Millimeter = 17°,50. Bewegt man erner die Planparallelgläser in dem einem Sinne, bis die Eintheilung durch Verschiebung als ganze Millimeter ercheint und dann wieder in dem andern Sinne, so erhält man den Angularwerth für zwei Millimeter Verschiebung. Setzt man dieses Verfahren fort, indem man einmal die Millimeter halbirt und dann wieder als ganze Millimeter erscheinen läfst, so erhält man auf diese Weise von Millimeter zu Millimeter die Anzahl Grade, um welche die Planparallelgläser gedreht werden müssen.

Es ist nun bequem, wenn man sich aus dem auf diese Weise gefundenen Werthe eine Tabelle berechnet, aus welcher man sogleich für einen jeden Grad der Drehung die lineare Verschiebung entnehmen kann.

Da nun aber aus dem Mitgetheilten hervorgeht, dafs bei dieser Beobachtungsmethode die Messung des Abstandes der Lichtpunkte *viermal* gröfser wird, als die ursprüngliche Distanz, so sind in der Tabelle anstatt Millimeter nur Viertel-Millimeter bezeichnet.

Eine solche Tabelle für ein bestimmtes Instrument mag hier folgen:

	mm	
0°	0,000	
5	0,064	0,064
10	0,132	67
15	0,201	70
20	0,273	72
25	0,348	75
30	0,423	75
35	0,498	75
40	0,573	75
45	0,648	75
50	0,724	78
55	0,803	79
60	0,885	82
65	0,969	84
70	1,058	89
75	1,153	95
80	1,255	102
85	1,364	109
90	1,476	112
95	1,592	116
100	1,710	118
105	1,833	123
110	1,959	126
115	2,090	131
120	2,228	138
125	2,366	138
130	2,505	139

Da es für mich von Interesse seyn mufste, den Grad der Genauigkeit kennen zu lernen, welcher mit diesen Instrumenten zu erreichen ist, so habe ich eine planconvexe Linse von 8^{mm} Radius mit aller Sorgfalt geschliffen und hieran einige Probemessungen vorgenommen und mit Hülfe der vorstehenden Tabelle berechnet. Das Instrument war wie zur Messung der Cornea aufgestellt.

Der Abstand der Linse von der Mitte der Lichtquellen . . . . $a = 2040$ Millim.

Der Abstand der Linse von den Lichtquellen selbst . . . . $a = 1000$ „

Ich erhielt nun bei fünf Messungen folgende Ablesungen im Mittel aus beiden Kreisen:

1) 55,5	2) 56,0	3) 55,7	4) 55,9	5) 56,1
305,2	305,7	305,7	305,7	305,8
110,3	110,3	110,0	110,2	110,3

Benutzen wir nun die angeführte Tabelle, so findet man für die fünf Messungen folgende Werthe der linearen Verschiebung.

	mm
Für 1, 2 und 5	1,9668
» 3	1,959
» 4	1,9642.

Der Krümmungshalbmesser der Linse nach der oben angegebenen Formel $r = \frac{2\beta a}{b}$ berechnet, würde also

für 1, 2 und 5	= 8,024
» 3 . . .	= 7,992
» 4 . . .	= 8,013

betragen.

Die Abweichung des Mittels 8,015 aus diesen 5 Messungen von dem wahren Werthe des Radius 8,0 zeigt wohl zur Genüge die Schärfe, welche mit dem Instrumente zu erreichen ist, wobei man nicht übersehen darf, dafs diese geringe Differenz sehr wohl im Schleifen der Linse und in der Unvollkommenheit der Schleifschale etc. selbst liegen kann. Vollkommen so scharf aber, wie der Radius einer solchen Linse bestimmt werden kann, läfst sich auch der der Cornea messen, indem die Bilder der Lampe sich vollkommen so scharf in derselben spiegeln, wie in einer gut polirten Glaslinse.

Ueber eine weitere Anwendung des Instrumentes etwas zu sagen, ist jetzt nicht meine Absicht, jedoch glaube ich, dafs das Instrument, abgesehen von seiner ursprünglichen Bestimmung, zu manchen optischen Untersuchungen gute Dienste leisten wird.

Hr. Professor Helmholtz schrieb mir über das ihm von mir gelieferte Instrument folgendes, was ich mit seiner Erlaubnifs hier veröffentliche.

»Um die Leistungen des Instrumentes zu prüfen, und gleichzeitig das Brechungsvermögen und die Dicke der

Glasplatte zu bestimmen, habe ich eine Reihe Messungen an den von Ihnen mitgegebenen Maafsstab, der in halbe Millimeter getheilt ist, ausgeführt. Ich stellte immer so ein, dafs die Doppelbilder scheinbar eine Theilung in Viertel-Millimeter darstellen, weil diese Einstellung am genauesten ist. Wenn man mehrere Male hintereinander dieselbe Einstellung wiederholt, schwankt sie nicht über $\frac{1}{20}$ Grad, was weniger als $\frac{1}{200}$mm in Längenmaafse beträgt. Um die Beobachtung an der Formel prüfen zu können, wurden sie in den vier Stellungen der Gläser, welche dieselbe Deckung der Bilder geben, wiederholt, also bei Drehungen um a, $180^0 - a$, $180^0 + a$, $360^0 - a$.

Das giebt für jede Messung 8 Ablesungen der Scheiben und 8 Werthe für a, aus denen das Mittel genommen wurde. Dieser Werth von a wurde nun zur Rechnung gebraucht nach der Formel:

$$\sin a = n \sin \beta$$
$$E = 2h \frac{\sin (a - \beta)}{\cos \beta}$$

Wo n das Brechungsverhältnifs der Glasplatte, h ihre Dicke und E die gemessene Linear-Distanz bezeichnen. Es wurden die Werthe von n und h gesucht, die den gemachten Beobachtungen am besten entsprechen, und alle Beobachtungen mit diesen Werthen berechnet. Die gröfste Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Lineargröfsen betrug dann nur $\frac{1}{300}$ Millim.«

Göttingen, den 5. August 1860.

V. *Ueber das Unterstickstoffniob;* *von Heinr. Rose.*

Wie die Niobsäure wird auch die Unterniobsäure durch Ammoniakgas in Stickstoffmetall verwandelt. Man erhält dasselbe schon bei Rothglühhitze, vollständiger aber bei Weifsglühhitze.

Da die Verwandlung der Niobsäure in Stickstoffmetall vermittelst Ammoniakgas in der Rothglühhitze, wie ich früher gezeigt habe, nur unvollständig von statten geht [1]), so versuchte ich die Unterniobsäure, die im Allgemeinen noch leichter als die Niobsäure sich reduciren läfst, in der Weifsglühhitze zu reduciren, besonders in der Absicht, um durch die Menge des erhaltenen Wassers den Sauerstoffgehalt der Säure mit einiger Sicherheit zu bestimmen. 2,758 Grm. der Unterniobsäure in einem Platinschiff in einem Porcellanrohr der Weifsglühhitze eines gut ziehenden Windofens ausgesetzt, während Ammoniakgas darüber geleitet wurde, gaben 0,444 Grm. Wasser, die in einer kleinen Röhre mit Kalihydrat aufgefangen wurden, und 2,614 Grm. Stickstoffmetall. Die Menge des Wassers entspricht indessen nur 14,32 Proc. Sauerstoff in der Säure. Man sieht also, dafs selbst in der Weifsglühhitze die Reduction der Unterniobsäure zu Stickstoffmetall keine ganz vollständige gewesen ist.

Das erhaltene Stickstoffmetall war von sehr dunkel schwarzer Farbe. Stark gerieben im Achatmörser zeigte es an einigen Stellen zweideutigen metallischen Glanz, was bei dem Stickstoffniob nicht der Fall ist, wohl aber nur deshalb, weil die Unterniobsäure bei Weifsglühhitze eine weiter fortschreitende Reduction erlitten hatte, als die Niobsäure bei Rothglühhitze. Es leitete die Elektricität und oxydirte sich beim Zutritt der Luft beim Glühen mit Glanz.

Durch *Cyangas* wird die Unterniobsäure schon bei Rothglühhitze schnell zersetzt. Man erhält ein ganz dunkel

1) Pogg. Ann. Bd. 106, S. 141.

schwarzes Pulver, das beim Reiben im Achatmörser keinen deutlichen metallischen Glanz zeigt, aber die Elektricität gut leitet. Mit Kalihydrat geschmolzen entwickelt sich daraus viel Ammoniak.

I. 2,128 Grm. Unterniobsäure, aus dem Unterniobchlorid erhalten, gaben, durch Cyangas bei gelinder Rothglühhitze zersetzt, 1,963 Grm. der Stickstoffverbindung, oder 100 Th. der Säure 92,20 Th. der Stickstoffverbindung, und 100 Th. der letzteren entsprechen daher 108,4 Th. der Säure. — 0,727 Grm. der Stickstoffverbindung wurden durchs Glühen beim Zutritt der Luft oxydirt. Die Oxydation ging schwer und langsam von statten; als die Oberfläche der Verbindung schon zu Säure oxydirt war, war das darunter Befindliche noch ganz schwarz, und nur durch längeres Umrühren konnte eine vollständige Oxydation bewirkt werden. Es wurden 0,783 Grm. Unterniobsäure erhalten, die 86,52 Niob in der Verbindung entsprechen; es hätten eigentlich 0,788 Grm. davon erhalten werden müssen; jedenfalls sieht man indessen, dafs die durch Oxydation erzeugte Säure Unterniobsäure ist; der erhaltene kleine Verlust rührt von dem langen nothwendigen Umrühren bei der Oxydation her.

0,987 Grm. der Stickstoffverbindung gaben durch Erhitzen mit Natron-Kalk Ammoniak, das in Ammoniumplatinchlorid verwandelt wurde, welches durchs Glühen 0,732 Grm. Platin lieferte. Diefs entspricht 10,54 Proc. Stickstoff in der Verbindung.

Die Verbindung enthält indessen aufser Niob und Stickstoff noch Kohlenstoff. Als sie mit einem Ueberschufs von Kupferoxyd verbrannt wurde, wurde ein Gasgemenge erhalten, das aus Stickstoffgas und Kohlensäuregas bestand, und gegen 1 Vol. des letzteren ungefähr $2\frac{1}{3}$ Vol. Stickstoffgas enthielt. Von den 10,54 Proc. Stickstoff sind daher 8,28 Proc. als Unterstickstoffniob, und 2,26 Proc., mit 1,94 Proc. Kohle verbunden, als Untercyanniob in der Verbindung enthalten. Das Unterstickstoffniob in der Verbindung besteht aus $4\overline{Nb} + 3\overline{N}$, wenn bei der Zersetzung der Un-

terniobsäure sich Kohlensäure gebildet hat, das Cyanniob besteht hingegen aus Nb + Cy; die Verbindung bestand aus:

4 Nb + 3 N	85,27	76,99	Niob
		8,28	Stickstoff
Nb + Cy	13,73	9,53	Niob
		4,20	Cyan
	99,00		

und es ist ein Atom des Untercyanniobs mit einem Atom des Unterstickstoffniobs in der Verbindung enthalten. Als die Bereitung dieser Verbindung wiederholt, und eine Unterniobsäure angewandt wurde, welche nicht aus dem Unterniobchlorid vermittelst Zersetzung des Wassers erhalten, sondern vorher mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden war, wurde keine vollständige Zersetzung vermittelst des Cyangases erreicht. 4,999 Grm. der Unterniobsäure gaben diefs Mal 4,913 Grm. Unterstickstoffniob, oder 100 Th. der Unterniobsäure 98,3 Th. der Stickstoffverbindung. In einem anderen Versuche wurden aus 1,719 Grm. Unterniobsäure 1,699 Grm. der Stickstoffverbindung erhalten, also aus 100 Th. der Säure 98,8 Th. der letzteren.

Als von dieser 1,634 Grm. mit Natron-Kalk erhitzt wurden, gaben sie Ammoniak, das, in Ammoniumplatinchlorid verwandelt, nach dem Glühen 0,543 Grm. Platin hinterliefs. Diese entsprechen aber nur 4,71 Proc. Stickstoff in der Verbindung.

0,868 Grm. der Stickstoffverbindung lieferten durchs Glühen beim Zutritt der Luft 0,891 Grm. Unterniobsäure oder 100 Th. gaben nur 102,65 Th. Säure durch Oxydation. Die Verbrennung geschah in diesem Falle mit Feuererscheinung, was, wie ich oben bemerkt habe, nicht der Fall ist, wenn die Unterniobsäure vollkommen durch das Cyangas reducirt worden war. Die Einmengung von Unterniobsäure begünstigte also die Oxydation beim Glühen, so dafs dadurch die Lichterscheinung sich zeigen konnte.

Leitet man trockenes Ammoniakgas über Unterniobchlorid, so wird es dadurch gelb und erhitzt sich, was nicht so der Fall ist, wenn man das Gas über Tantalchlorid

und Niobchlorid leitet. Es rührt diefs wohl her von der voluminösen Beschaffenheit und der Unschmelzbarkeit des Unterniobchlorids. Wird die erzeugte Ammoniakverbindung erhitzt, so wird sie sogleich unter Bildung von Chlorammonium durch erzeugtes Unterstickstoffniob schwarz, und die Reduction findet schon bei einer geringeren Hitze statt, als die des Tantal- und Niobchlorids durch Ammoniakgas. Die erhaltene Stickstoffverbindung ist pulverförmig und schwarz. Wird sie durch Wasser vom anhängenden Salmiak befreit, so läuft dasselbe klar ab, so lange es noch von dem Salze aufgelöst enthält, trübt sich aber durch suspendirtes Pulver der Stickstoffverbindung, wenn das Auswaschen beinahe vollendet ist. Es wird diefs indessen durch einige Tropfen von Alkohol verhindert; man kann dann so lange auswaschen, bis das ablaufende klare Waschwasser die salpetersaure Silberoxydlösung nicht mehr trübt. Die Verbindung ist dunkelschwarz; an der Luft erhitzt, oxydirt sie sich unter starker Erglühung. Sie ist ein Leiter der Elektricität, und entwickelt mit Kalihydrat zusammengeschmolzen viel Ammoniak. Von Salpetersäure und von Königswasser wird sie auch beim Kochen nicht angegriffen, wohl aber schon bei gewöhnlicher Temperatur von einer Mengung von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure.

VI. *Ueber Dibromnitroacetonitril;*
von Dr. Stahlschmidt.

Vor Kurzem habe ich in diesen Annalen gezeigt, dafs das Lignon unter geeigneten Umständen fähig ist, mit Salpetersäure und salpetersaurem Quecksilberoxyd oder salpetersaurem Quecksilberoxydul Knallquecksilber zu liefern. Da das Lignon aber sehr leicht Holzgeist und Essigsäure liefert, der erstere eine Methylverbindung ist, die Essigsäure aber

leicht eine solche erzeugt, wenn sie mit einem Ueberschufs von Natronkalk destillirt wird, so habe ich die Vermuthung ausgesprochen, das Lignon könnte eine Verbindung von Aldehyd mit Methyloxyd seyn und vor allen Dingen hervorgehoben, dafs die neue Bereitungsweise des Knallquecksilbers aus einem Körper, welcher so leicht Methylverbindungen erzeugt, der Ansicht Kekulé's eine wesentliche Stütze bietet.

Die Annahme, welche ich zu Gunsten der älteren Liebig'schen Theorie aufstelle und nach welcher in dem knallsauren Quecksilberoxyd das Quecksilber durch Brom vertreten werden könnte, ist nicht statthaft, weil bis jetzt derartige Beispiele fehlen und die Entstehung der unterchlorigen Säure aus Quecksilberoxyd und Chlor nicht auf die Weise erklärt werden kann, dafs man annimmt, in dem Quecksilberoxyd würde das Quecksilber durch Chlor vertreten. Letzteres Beispiel erklärt sich am Besten, indem man annimmt, die Verwandtschaft des Chlor zum Quecksilber und Sauerstoff sey gröfser, als die Verwandtschaft des Quecksilbers zum Sauerstoff, demgemäfs sich also das Chlor mit beiden verbindet und also das Quecksilber nicht substituirt.

Da das Brom in dem Knallquecksilber das Quecksilber ausscheidet und vertritt, beweist, dafs das Quecksilber in demselben auf andere Weise enthalten ist als in Form des Oxydes, also mit Sauerstoff verbunden. Das Brom vertritt wie das Chlor vorzugsweise in organischen Verbindungen den Wasserstoff. Diesen substituirend und demzufolge mufs das Quecksilber in dem Knallquecksilber nicht als Oxyd, aber doch als den Wasserstoff vertretend gedacht werden. Das Quecksilber vertritt also hier nicht basischen Wasserstoff.

Die Erzeugung des Chlorpikrins aus Knallquecksilber (Kekulé) und die Ueberführung desselben durch reducirende Stoffe in Methylamin (Geifse) spricht also hinlänglich dafür, dafs das Knallquecksilber eine Nitroverbindung sey und

ebenfalls der Methylreihe angehört. Ich habe das Dibromnitroacetonitril ebenfalls der reducirenden Wirkung von Eisen und Essigsäure unterworfen und lasse die dabei gemachten Beobachtungen im Nachstehenden folgen. Das Dibromnitroacetonitril stelle ich nach der von Kekulé angegebenen bequemen Methode dar. Dabei kann ich die Erfahrung Kekulé's bestätigen, nach welcher sich bei der Entstehung desselben keine Kohlensäure entwickelt. Bringt man das vom Brom befreite Dibromnitroacetonitril mit Eisenfeilspähne und Essigsäure in einen Kolben, welchen man mit einem aufwärts gerichbteten Liebig'schen Kühler verbindet, so findet bei gewöhnlicher Temperatur fast gar keine, oder eine nur schwache Wirkung statt. Erwärmt man aber die Mischung gelinde, so tritt nach kurzer Zeit eine plötzliche sehr stürmische Reaction ein, die Mischung schäumt und steigt in dem Kolben sehr stark, unter beträchtlicher Gasentwickelung. Ich habe meine Versuche mit nur sehr bescheidenen Mengen anstellen können, schliefse aber aus der Heftigkeit der reducirenden Einwirkung, dafs es bei grofsen Mengen gerathen ist, die Essigsäure partieenweise zuzusetzen, wodurch ein Uebersteigen und ein Verlust an der sehr flüchtigen Substanz vermieden wird. Nachdem die Mischung alsdann noch nachträglich gelinde erwärmt wurde, um die Reduction so vollständig als möglich zu machen, wurde dieselbe als sich der stechende Geruch des Dibromnitroacetonitrils nach einigen Stunden nicht mehr wahrnehmen liefs, mit einer hinreichenden Menge Kalilauge versetzt und alsdann zum Kochen erhitzt. Schon im Anfange machte sich der Geruch nach Ammoniak bemerkbar, der sehr stark beim Erhitzen auftrat. Das gebildete Gas wurde mit den Wasserdämpfen in einem geeigneten Apparate in verdünnte Salzsäure geleitet und die so erhaltene Lösung im Wasserbade zur Trockne verdampft. Dadurch blieb eine weifse Salzmasse zurück, die an der Luft nicht zerflofs und sich nach den Ergebnissen der Analyse als reiner Salmiak herausstellte.

0,508 Grm. Platinsalmiak, welcher aus demselben dargestellt wurde, hinterliefsen beim Glühen 0,224 Grm. Platin entsprechend 44,1 Proc. Die Berechnung verlangt 44,2 Proc.

Die erhaltene Menge Salmiak war augenscheinlich der verwendeten Menge von Dibromnitroacetonitril entsprechend. Zum Ueberflufs habe ich ihn sublimirt und von dem so erhaltenen das Platindoppelsalz nochmals analysirt. Die erhaltenen Zahlen stimmten mit der ersten Analyse vollständig überein.

Die Vermuthung, die ich also vor Kurzem in diesen Annalen ausgesprochen habe und nach welcher ich glaubte das Dibromnitroacetonitril würde durch reducirende Körper dem Chlorpikrin analog, Methylamin, Bromwasserstoffsäure und Blausäure liefern, hat sich also nicht bestätigt. Statt der zusammengesetzten Ammoniakbase erzeugt sich das einfachere Ammoniak nebst Bromwassesstoffsäure und Blausäure.

Die Fähigkeit des Dibromnitroacetonitrils sich überhaupt reduciren zu lassen unter Bildung von Ammoniak Bromwasserstoff und Cyanwasserstoff, liefert aber noch einen weiteren Beweis für die Annahme einer Nitroverbindung. Die Ueberzeugung, dafs wirklich bei der Reduction noch Blausäure und Bromwasserstoffsäure entsteht, habe ich auf folgende Weise erlangt. Die kalihaltige und vom Ammoniak befreite Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Salzrückstand mit concentrirter Schwefelsäure übergossen. Alsbald traten rothe Dämpfe auf, welche durch den Geruch und durch die feuerrothe Färbung des Stärkemehls als Brom erkannt wurden. Mit verdünnten Säuren entwickelte die Salzmasse Blausäure, am Geruch zu erkennen. Wurde erstere wieder in Wasser gelöst und alsdann eine Lösung eines Eisenoxyduloxydsalzes zugesetzt und hierauf mit Salzsäure neutralisirt oder schwach übersättigt, so blieb ein beträchtlicher Niederschlag von Berlinerblau zurück. Letzteres habe ich noch durch Kali wieder in gelbes Blutlaugensalz übergeführt und aus diesen vermittelst eines Kupfersalzes den charakteristischen Kupferniederschlag erzeugt.

)ie Menge des Berlinerblaus hätte nach meiner Ansicht dem
ialmiak entsprechend beträchtlicher seyn können; die ge-
ingere Menge erklärt sich aber durch einen Verlust an
3lausäure, welche sich bei der Reduction mit den anderen
}asen verflüchtigt hatte. Nach den so erhaltenen und mit-
etheilten Resultaten glaube ich, giebt folgende Formel uns
ute Rechenschaft, wie und auf welche Weise die Reduc-
ion vor sich gegangen ist und die neuen Verbindungen sich
ebildet haben.

$$C_2\,(C_2N)\,(NO_4)\,Br\,Br + 6H =$$
$$C_2O_4 + 2\,BrH + CyH + NH_3.$$

Das Cyan ist also als solches mit Wasserstoff in Ver-
indung getreten und ausgeschieden, das Brom ebenso als
3romwasserstoff. Der Kohlenstoff der ursprünglichen Ver-
indung, gleichsam der Eckstein in der von Kekulé auf-
estellten Reihe der substituirten Verbindungen hat sich in
liesem Falle mit dem Sauerstoff der Untersalpetersäure zu
Kohlensäure verbunden; und der freie Stickstoff mit noch
lrei Atomen Wasserstoff zu Ammoniak. Ich habe, dieses
vill ich ausdrücklich erwähnen, bei der Reduction des Di-
romnitroacetonitrils vergessen, die Kohlensäure direct nach-
uweisen und bin auch gezwungen gewesen, aus Mangel
n Material den Versuch nicht zu wiederholen. Ich glaube
ber aus der ganzen übrigen Zersetzungsweise, so wie aus
ler grofsen Menge Gas, welche sich bei der Reduction
lötzlich entwickeln, schliefsen zu dürfen, dafs sich wirk-
ich Kohlensäure bei dem Processe erzeugt. Zudem liefert
lie plötzliche Zersetzung des Knallquecksilbers durch den
ichlag u. s. w. für die Möglichkeit der Bildung von Koh-
ensäure eine Stütze, in sofern sich bei derselben Kohlen-
äure bildet. Der Procefs der Reduction des Dibromnitro-
cetonitrils hat mit demjenigen der plötzlichen Zersetzung
les Knallquecksilbers viele Aehnlichkeit, in sofern bei dem
etzteren Processe aufser der Kohlensäure, gebildet aus dem
rsprünglichen Kohlenstoff und dem Sauerstoff der Unter-
alpetersäure, die übrigen Elemente in den freien Zustand

0,508 Grm. Platinsalmiak, welcher aus demselben dargestellt wurde, hinterliefsen beim Glühen 0,224 Grm. Platin entsprechend 44,1 Proc. Die Berechnung verlangt 44,2 Proc.

Die erhaltene Menge Salmiak war augenscheinlich der verwendeten Menge von Dibromnitroacetonitril entsprechend. Zum Ueberflufs habe ich ihn sublimirt und von dem so erhaltenen das Platindoppelsalz nochmals analysirt. Die erhaltenen Zahlen stimmten mit der ersten Analyse vollständig überein.

Die Vermuthung, die ich also vor Kurzem in diesen Annalen ausgesprochen habe und nach welcher ich glaubte das Dibromnitroacetonitril würde durch reducirende Körper dem Chlorpikrin analog, Methylamin, Bromwasserstoffsäure und Blausäure liefern, hat sich also nicht bestätigt. Statt der zusammengesetzten Ammoniakbase erzeugt sich das einfachere Ammoniak nebst Bromwassesstoffsäure und Blausäure.

Die Fähigkeit des Dibromnitroacetonitrils sich überhaupt reduciren zu lassen unter Bildung von Ammoniak Bromwasserstoff und Cyanwasserstoff, liefert aber noch einen weiteren Beweis für die Annahme einer Nitroverbindung. Die Ueberzeugung, dafs wirklich bei der Reduction noch Blausäure und Bromwasserstoffsäure entsteht, habe ich auf folgende Weise erlangt. Die kalihaltige und vom Ammoniak befreite Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Salzrückstand mit concentrirter Schwefelsäure übergossen. Alsbald traten rothe Dämpfe auf, welche durch den Geruch und durch die feuerrothe Färbung des Stärkemehls als Brom erkannt wurden. Mit verdünnten Säuren entwickelte die Salzmasse Blausäure, am Geruch zu erkennen. Wurde erstere wieder in Wasser gelöst und alsdann eine Lösung eines Eisenoxyduloxydsalzes zugesetzt und hierauf mit Salzsäure neutralisirt oder schwach übersättigt, so blieb ein beträchtlicher Niederschlag von Berlinerblau zurück. Letzteres habe ich noch durch Kali wieder in gelbes Blutlaugensalz übergeführt und aus diesen vermittelst eines Kupfersalzes den charakteristischen Kupferniederschlag erzeugt.

ie Menge des Berlinerblaus hätte nach meiner Ansicht dem lmiak entsprechend beträchtlicher seyn können; die gegere Menge erklärt sich aber durch einen Verlust an ausäure, welche sich bei der Reduction mit den anderen asen verflüchtigt hatte. Nach den so erhaltenen und mittheilten Resultaten glaube ich, giebt folgende Formel uns te Rechenschaft, wie und auf welche Weise die Reducon vor sich gegangen ist und die neuen Verbindungen sich bildet haben.

$$C_2(C_2N)(NO_4)BrBr + 6H =$$
$$C_2O_4 + 2BrH + CyH + NH_3.$$

Das Cyan ist also als solches mit Wasserstoff in Verndung getreten und ausgeschieden, das Brom ebenso als omwasserstoff. Der Kohlenstoff der ursprünglichen Verndung, gleichsam der Eckstein in der von Kekulé aufstellten Reihe der substituirten Verbindungen hat sich in esem Falle mit dem Sauerstoff der Untersalpetersäure zu ohlensäure verbunden; und der freie Stickstoff mit noch ei Atomen Wasserstoff zu Ammoniak. Ich habe, dieses ill ich ausdrücklich erwähnen, bei der Reduction des Diomnitroacetonitrils vergessen, die Kohlensäure direct nachweisen und bin auch gezwungen gewesen, aus Mangel Material den Versuch nicht zu wiederholen. Ich glaube er aus der ganzen übrigen Zersetzungsweise, so wie aus r grofsen Menge Gas, welche sich bei der Reduction ötzlich entwickeln, schliefsen zu dürfen, dafs sich wirkh Kohlensäure bei dem Processe erzeugt. Zudem liefert e plötzliche Zersetzung des Knallquecksilbers durch den hlag u. s. w. für die Möglichkeit der Bildung von Kohnsäure eine Stütze, in sofern sich bei derselben Kohlenure bildet. Der Procefs der Reduction des Dibromnitroetonitrils hat mit demjenigen der plötzlichen Zersetzung s Knallquecksilbers viele Aehnlichkeit, in sofern bei dem zteren Processe aufser der Kohlensäure, gebildet aus dem sprünglichen Kohlenstoff und dem Sauerstoff der Unterlpetersäure, die übrigen Elemente in den freien Zustand

0,508 Grm. Platinsalmiak, welcher aus demselben dargestellt wurde, hinterliefsen beim Glühen 0,224 Grm. Platin entsprechend 44,1 Proc. Die Berechnung verlangt 44,2 Proc.

Die erhaltene Menge Salmiak war augenscheinlich der verwendeten Menge von Dibromnitroacetonitril entsprechend. Zum Ueberflufs habe ich ihn sublimirt und von dem so erhaltenen das Platindoppelsalz nochmals analysirt. Die erhaltenen Zahlen stimmten mit der ersten Analyse vollständig überein.

Die Vermuthung, die ich also vor Kurzem in diesen Annalen ausgesprochen habe und nach welcher ich glaubte das Dibromnitroacetonitril würde durch reducirende Körper dem Chlorpikrin analog, Methylamin, Bromwasserstoffsäure und Blausäure liefern, hat sich also nicht bestätigt. Statt der zusammengesetzten Ammoniakbase erzeugt sich das einfachere Ammoniak nebst Bromwassesstoffsäure und Blausäure.

Die Fähigkeit des Dibromnitroacetonitrils sich überhaupt reduciren zu lassen unter Bildung von Ammoniak Bromwasserstoff und Cyanwasserstoff, liefert aber noch einen weiteren Beweis für die Annahme einer Nitroverbindung. Die Ueberzeugung, dafs wirklich bei der Reduction noch Blausäure und Bromwasserstoffsäure entsteht, habe ich auf folgende Weise erlangt. Die kalihaltige und vom Ammoniak befreite Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft und der Salzrückstand mit concentrirter Schwefelsäure übergossen. Alsbald traten rothe Dämpfe auf, welche durch den Geruch und durch die feuerrothe Färbung des Stärkemehls als Brom erkannt wurden. Mit verdünnten Säuren entwickelte die Salzmasse Blausäure, am Geruch zu erkennen. Wurde erstere wieder in Wasser gelöst und alsdann eine Lösung eines Eisenoxyduloxydsalzes zugesetzt und hierauf mit Salzsäure neutralisirt oder schwach übersättigt, so blieb ein beträchtlicher Niederschlag von Berlinerblau zurück. Letzteres habe ich noch durch Kali wieder in gelbes Blutlaugensalz übergeführt und aus diesen vermittelst eines Kupfersalzes den charakteristischen Kupferniederschlag erzeugt.

Die Menge des Berlinerblaus hätte nach meiner Ansicht dem Salmiak entsprechend beträchtlicher seyn können; die geringere Menge erklärt sich aber durch einen Verlust an Blausäure, welche sich bei der Reduction mit den anderen Gasen verflüchtigt hatte. Nach den so erhaltenen und mitgetheilten Resultaten glaube ich, giebt folgende Formel uns gute Rechenschaft, wie und auf welche Weise die Reduction vor sich gegangen ist und die neuen Verbindungen sich gebildet haben.

$$C_2(C_2N)(NO_4)BrBr + 6H = C_2O_4 + 2BrH + CyH + NH_3.$$

Das Cyan ist also als solches mit Wasserstoff in Verbindung getreten und ausgeschieden, das Brom ebenso als Bromwasserstoff. Der Kohlenstoff der ursprünglichen Verbindung, gleichsam der Eckstein in der von Kekulé aufgestellten Reihe der substituirten Verbindungen hat sich in diesem Falle mit dem Sauerstoff der Untersalpetersäure zu Kohlensäure verbunden; und der freie Stickstoff mit noch drei Atomen Wasserstoff zu Ammoniak. Ich habe, dieses will ich ausdrücklich erwähnen, bei der Reduction des Dibromnitroacetonitrils vergessen, die Kohlensäure direct nachzuweisen und bin auch gezwungen gewesen, aus Mangel an Material den Versuch nicht zu wiederholen. Ich glaube aber aus der ganzen übrigen Zersetzungsweise, so wie aus der grofsen Menge Gas, welche sich bei der Reduction plötzlich entwickeln, schliefsen zu dürfen, dafs sich wirklich Kohlensäure bei dem Processe erzeugt. Zudem liefert die plötzliche Zersetzung des Knallquecksilbers durch den Schlag u. s. w. für die Möglichkeit der Bildung von Kohlensäure eine Stütze, in sofern sich bei derselben Kohlensäure bildet. Der Procefs der Reduction des Dibromnitroacetonitrils hat mit demjenigen der plötzlichen Zersetzung des Knallquecksilbers viele Aehnlichkeit, in sofern bei dem letzteren Processe aufser der Kohlensäure, gebildet aus dem ursprünglichen Kohlenstoff und dem Sauerstoff der Untersalpetersäure, die übrigen Elemente in den freien Zustand

übergehen; bei dem Reductionsprocefs des Dibromnitroacetonitrils hingegen ebenfalls Kohlensäure gebildet wird, die übrigen freiwerdenden Elemente sich im *Status nascens* aber noch mit Wasserstoff verbinden.

Ob das Knallquecksilber ebenfalls reducirbar ist unter Bildung derselben Producte, konnte durch einen besonderen Versuch festgestellt werden. Jedenfalls fehlt bei demselben die grofse Verwandtschaft des Quecksilbers zum Wasserstoff, die ja gleich Null ist, hingegen bei dem Dibromnitroacetonitril zwischen dem Brom und dem Wasserstoff sehr beträchtlich. Demnach konnte wohl mit Bestimmtheit vorausgesetzt werden, dafs die Reduction des Knallquecksilbers nicht so energisch vor sich gehen werde, wie bei dem Dibromnitroacetonitril.

Ich will, bevor ich die Resultate dieses Experimentes mittheile, noch eines Versuches von Pagenstecher erwähnen, der beim Mischen von Eisenfeilspähnen mit Knallquecksilber und wenig Wasser, und schwachem Erhitzen der Mischung eine rothbraune Masse erhielt, welche mit warmem Wasser extrahirt eine Ammoniak haltige Flüssigkeit lieferte. Der braune, auf dem Filter bleibende Rückstand enthielt Quecksilberkugeln und gab mit Salzsäure Berlinerblau. Hiernach würde das Eisen das Quecksilber ausgeschieden haben, Kohlensäure hätte sich gebildet und durch Reduction Ammoniak und Cyaneisen, welches mit Salzsäure Berlinerblau gab.

Versetzt man, um auf meinen Versuch zu kommen, ein Gemenge von reinen Eisenfeilspähnen und Knallquecksilber mit Essigsäure, so entwickelt sich nur eine geringe Menge Wasserstoffgas; die Flüssigkeit färbt sich blau von gebildetem Berlinerblau. Unterstützt man die Einwirkung durch gelindes Erhitzen, so dafs sich Wasserstoffgasblasen entwickeln und leitet man das Gas in Kalkwasser, welches sorgfältig von der atmosphärischen Luft abgeschlossen ist, so bildet sich in demselben nach kurzer Zeit ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk. Ich habe mich vorher überzeugt, dafs die Eisenfeilspähne für sich mit derselben Essig-

säure übergossen, nicht eine Spur von Kohlensäure entwickelten, wenigstens entstand nicht die Spur eines Niederschlages, wenn das so gebildete Gas längere Zeit durch Kalkwasser geleitet wurde. Letzteres blieb vollkommen klar und trübte sich erst dann, wenn dem Gemenge von Eisenfeile und Essigsäure Knallquecksilber zugesetzt wurde. Die von dem Ueberschufs an Eisenfeile abfiltrirte Flüssigkeit enthielt eine geringe Menge Blausäure und gab mit Kalilauge übersättigt und abermals von dem gebildeten Eisenoxydhydrat abfiltrirt, beim Erhitzen eine grofse Menge Ammoniak, welches in Salzsäure geleitet, als Salmiak bestimmt wurde. Der ursprüngliche Rückstand bestand aufser einem Ueberschufs von Eisenfeile, aus Cyaneisen und Quecksilberkügelchen. Das blaugrüne Cyaneisen mechanisch abgeschlämmt und mit sehr verdünnter Salzsäure übergossen, gab eine grofse Menge reines Berlinerblau. Nimmt man statt Essigsäure Salzsäure, so entsteht kein Berlinerblau, sondern alles Cyan entwickelt sich als Blausäure, dabei tritt ebenfalls Kohlensäure und Ammoniak auf. Die Reduction des Knallquecksilbers durch Essigsäure und Eisen läfst sich demnach durch folgende Formel veranschaulichen

$$C_2(NO_4)(C_2N)HgHg + x\,fe + 3A + 3HO$$
$$= 2CO_2 + NH_3 + Cy\,fe_x + 2Hg + 3feOA.$$

Die Menge der gebildeten Kohlensäure ist im Vergleich zu der Menge des gebildeten Salmiaks nicht bedeutend, weshalb ich die Vermuthung auszusprechen wage, dafs sich aufser der Kohlensäure noch andere Producte bilden. Die Reduction des Chlorpikrins im Auge behalten, könnte sich in unserem Falle noch freies Methyl oder essigsaures Methyloxyd erzeugen. Positive experimentelle Beweise zu dieser Vermuthung fehlen mir gänzlich, da ich Versuche in dieser Richtung nicht angestellt habe.

Das Chlorpikrin giebt durch Reductionsmittel Methylamin und Salzsäure. Bei diesem Processe geht also der ursprüngliche Kohlenstoff mit Wasserstoff eine Verbindung ein, Methyl bildend. Warum dieses bei dem Dibromnitroacetonitril und dem Knallquecksilber nicht der Fall ist;

läfst sich nicht entscheiden. Vielleicht ist darin ein Grund zu finden, dafs das Chlor in seinen Wirkungen energischer ist, als das schwächere Cyan und Brom. Die Umsetzungen des Knallquecksilbers, so wie sein ganzes Verhalten zu anderen Substanzen lassen sich einfach und gut erklären, wenn wir die von Kekulé aufgestellte Constitution zu Grunde legen. Nach allen Erfahrungen lassen sich nach dieser Theorie die Metamorphosen desselben am einfachsten erklären. Wir müssen deshalb dieser Theorie unbedingt den Vorzug geben, sie als so lange richtig anerkennen, bis vielleicht im Laufe der Zeit weitere Arbeiten solche corrigiren, oder was wahrscheinlicher ist, sie mehr bestätigen und befestigen werden.

Schweidnitz im Juni 1860.

VII. *Freiwillige Zersetzung des Alloxan;* *von W. Heintz.*

Schon Gregory beobachtete, dafs krystallisirtes Alloxan, welches 2 bis 3 Jahre in einer Flasche aufbewahrt worden war, im Sommer theilweise in eine Flüssigkeit und in Krystalle verwandelt war, die nicht mehr die Eigenschaften des Alloxan besafsen. Eine ähnliche Veränderung habe auch ich an Alloxan beobachtet, welches ich etwa vor 12 Jahren selbst dargestellt hatte. Mit demselben konnte ich dessenungeachtet noch die Reactionen des Alloxan in meiner Vorlesung zeigen. Namentlich wurde die Lösung in Wasser auf Zusatz von Eisenvitriol noch tiefblau gefärbt, wenigstens wenn noch einige Tropfen verdünnten Ammoniaks hinzugefügt wurden. Es war also noch Alloxan vorhanden. Aber es mufste sich eine Säure gebildet haben, denn sonst hätte die blaue Färbung auch ohne Ammoniakzusatz entstehen müssen. Ich vermuthete daher schon damals,

als ich diese Beobachtung machte, dafs das Alloxan die von Gregory beobachtete Veränderung erlitten habe. Zur näheren Untersuchung aber war die Menge desselben zu gering, um so mehr als der Versuch lehrte, dafs noch viel Alloxan unzersetzt war.

In diesem Sommer fiel mir eine Flasche mit Alloxan in die Hände, von der ich mich nun erinnere, dafs sie, als ich meine hiesige Stellung eingenommen hatte, geprüft und als wahrscheinlich falsch signirt bei Seite gesetzt worden war. Als ich mit diesem Alloxan, welches von meinem Vorgänger Marchand dargestellt worden war, das also 15 bis 20 Jahre alt seyn mochte, die Reactionsversuche anstellen wollte, fand sich, dafs gar kein Alloxan darin vorhanden war. Namentlich wurde seine Lösung durch Eisenvitriollösung selbst nach Zusatz von Ammoniak nicht blau. Es entstand dadurch vielmehr ein rothbrauner, wie Eisenoxydhydrat erscheinender Niederschlag. Beim Vergleich zeigte sich aber, dafs diese Substanz mit dem von mir dargestellten veränderten Alloxan grofse Aehnlichkeit hatte. Da die Menge desselben ziemlich bedeutend war und deswegen, weil die Zersetzung bis zu gänzlicher Zerstörung des Alloxan vorgeschritten war, die Untersuchung gesichert erschien, so unternahm ich es, diese interessante Veränderung des Alloxan näher zu studiren.

Die Reactionen der zersetzten Alloxanmasse waren folgende. Wie schon erwähnt, gab Eisenvitriol mit der Auflösung keine blaue, sondern eine gelbe Färbung, selbst auf Zusatz von Ammoniak wurde die Flüssigkeit nicht blau, vielmehr wurde ein rothbrauner Niederschlag erzeugt. Silberlösung wurde dadurch nicht reducirt. Die warme Lösung färbte sich durch Ammoniak nicht purpurroth; sie blieb vielmehr ungefärbt. Barythydrat gab schon in der Kälte einen weifsen Niederschlag. Die Flüssigkeit erhielt dadurch und auch durch Zusatz von Kalihydrat den Geruch nach Ammoniak. Beim Erhitzen blieb keine Asche zurück. Chlorcalcium trübte die Lösung und der Niederschlag löste sich in Essigsäure nicht wieder auf, hatte über-

haupt alle Eigenschaften des oxalsauren Kalks. Namentlich wurde die quadratoctaëdrische Form desselben unter dem Mikroskop deutlich beobachtet. Hieraus folgt die Gegenwart der Oxalsäure und die Abwesenheit des Alloxans und Alloxantins.

Als nun die ganze Menge der Substanz in kochendes Wasser gebracht wurde, löste sie sich nicht ganz auf. Die Menge des ungelösten Körpers war indessen nur gering, so dafs nur einige Reactionsversuche damit angestellt werden konnten. Die kochende Lösung setzte beim Erkalten kleine Krystallchen ab, die das Aussehen mancher Harnsäureformen hatten. Meist bildeten sie gestreckte sechsseitige Tafeln. Anfangs glaubte ich, sie möchten wirklich aus Harnsäure bestehen, und noch von der Darstellung des Alloxans herrühren. Allein sie lösten sich ohne Brausen in Salpetersäure und die abgedunstete Lösung gab auf vorsichtigen Zusatz von Ammoniak keine Murexidreaction, was auch nicht der Fall war, als die Substanz selbst ohne vorherige Erhitzung mit Salpetersäure mit Ammoniak behandelt wurde, und als sie in siedendem Wasser vertheilt und darauf ein Minimum Quecksilberoxyd hinzugesetzt wurde. Die Substanz bestand daher weder aus Alloxantin, Dialuramid, noch aus Uramil. Die Lösung in Ammoniak wurde beim Kochen trübe und färbte sich schmutzig graugrün. Kalihydrat löste die Substanz unter Ammoniakentwickelung und auf Zusatz von Salzsäure fielen mikroskopische Krystallchen nieder, die theils aus concentrisch gruppirten Nadeln, theils aus flachen prismatischen Krystallen bestanden.

In kochender verdünnter Salzsäure löste sich die Substanz nicht wesentlich mehr auf als im Wasser. Da ich später oxalursaures Ammoniak in der Masse fand, so glaubte ich, sie möchte die reine Oxalursäure seyn. Ein Versuch sie durch anhaltendes Kochen mit Salzsäure in Oxalsäure und Harnstoff zu zerlegen, gelang jedoch nicht. Die ammoniakalisch gemachte Flüssigkeit gab mit Chlorcalcium keine Trübung und die nach einiger Zeit entstandene löste sich in Essigsäure vollkommen wieder auf.

Schlieper's Allitursäure konnte diese Substanz auch nicht seyn, denn erstens war sie in kochendem Wasser weit weniger löslich, als jene, und dann löste sie sich zwar in warmer concentrirter Schwefelsäure scheinbar ohne Zersetzung, jedenfalls ohne Gasentwickelung und Färbung auf, wurde aber durch Wasser erst nach langer Zeit und nur zum Theil wieder gefällt. Die ausgeschiedene Substanz bildete sehr deutliche kleine Krystalle, die bedeutend farbenzerstreuend auf das Licht wirkten.

Auch Schlieper's Hydurilsäure konnte dieser Körper nicht seyn, denn dann müfste sie in Form des Ammoniaksalzes darin enthalten seyn und dieses ist viel leichter in Wasser löslich, als die fragliche Substanz.

Die Leucotursäure, welche Schlieper unter den Zersetzungsproducten der Alloxansäure gefunden hat, geht wie diese Substanz durch Säuren nicht in Oxalsäure über, wohl aber durch heifse Kalilösung. Es gelang mir in der That auf diese Weise aus einer Probe der fraglichen Substanz Oxalsäure zu erzeugen. In der essigsauren Lösung entstand ein Niederschlag auf Zusatz eines Kalksalzes, der unter dem Mikroskope vollkommen die Form des oxalsauren Kalks zeigte. Allein Schlieper führt an, dafs das Ammoniaksalz der Leucotursäure durch Silberlösung weifs gefällt, dafs aber der Niederschlag von selbst schnell kaffebraun werde. Durch Kochen des Silberniederschlages soll dann ohne Gasentwickelung metallisches Silber ausgeschieden werden. Die mir vorliegende Substanz gab aber mit Silberlösung einen weifsen Niederschlag, der sich weder von selbst, noch im Kochen veränderte und selbst aus der ammoniakalischen Lösung durch Kochen nur gelblich weifs gefärbt wieder ausgeschieden werden konnte.

Hiernach stimmen die Eigenschaften dieser Substanz mit keinem bekannten Derivate der Harnsäure überein. Am nächsten kommen sie noch denen des Allantoins, allein dieses ist doch weit leichter löslich in Wasser, und seine Bildung aus dem auf 8 Atome Kohlenstoff nur 2 Atome Stickstoff enthaltenden Alloxan würde nicht wohl verständlich seyn,

da es auf eben so viel Atome Kohlenstoff 4 Atome Stickstoff enthält. Ich mufs daher, da das Material durch diese Versuche gänzlich verbraucht war, die Natur des schwer löslichen Körpers unentschieden lassen.

Die Lösung, welche von diesem unlöslichen Theile getrennt war, wurde mit Kalkmilch schwach übersättigt, mit Kohlensäure neutralisirt und dann filtrirt. Der Niederschlag bestand nach dem Auswaschen nur aus oxalsaurem Kalk, aus welchem durch Schwefelsäure eine bedeutende Menge Oxalsäurehydrat dargestellt werden konnte.

Die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdampft, wobei sich ein Geruch nach Ammoniak zeigte, der zugleich an Harn erinnerte. Nach starker Concentration setzte sich ein kugelig geformter Absatz ab, der braun von Farbe war und keine feuerbeständigen Bestandtheile enthielt. Die Flüssigkeit war frei von Kalk. Durch weiteres Abdampfen derselben wurde noch mehr jener kugeligen Substanz erhalten. Endlich blieb eine krystallinische Masse zurück, die zumeist aus Harnstoff bestand, wie eine Probe mit Salpetersäure lehrte. Deshalb ward der Rückstand in Alkohol gelöst, wobei noch etwas der aus Wasser in kugelig geformten Krystalldrusen anschiefsenden Substanz ungelöst blieb. Die Menge des salpetersauren Harnstoffs, welche aus dem Rückstande, der bei der Verdampfung der Alkohollösung blieb, durch Salpetersäure abgeschieden werden konnte, war so grofs, dafs die Quantitäten der übrigen Substanzen dagegen bedeutend zurückstanden.

Es waren nun noch die kugeligen Krystallgruppen zu untersuchen. Sie entwickelten auf Zusatz von Kalihydrat sofort Ammoniak und gaben in warmer wässeriger Lösung auf Zusatz von Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag. Ebenso erfolgten auf Zusatz von Chlorbaryum und Chlorcalcium nach einiger Zeit deutlich krystallisirte Niederschläge. Auch essigsaures Bleioxyd veranlafste nach einiger Zeit einen weifsen, pulverigen Niederschlag, der sich in der Wärme nicht in Essigsäure auflöste. Silberlösung erzeugte ebenfalls einen weifsen Niederschlag, der in der Wärme sich löste

und beim Erkalten in Form weifser, seidenglänzender Nadeln wieder entstand.

Diese Reactionen deuten darauf hin, dafs diese Substanz oxalursaures Ammoniak war. Dann mufste sie durch Säure leicht in Oxalsäure, Ammoniak und Harnstoff übergehen. Als der oben erwähnte Barytniederschlag in heifsem Wasser gelöst und Chlorcalcium hinzugesetzt wurde, entstand kein Niederschlag, selbst nicht auf Zusatz von Ammoniak. Oxalsäure war also nicht vorhanden. Als nun aber die Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt und einige Zeit gekocht worden war, entstand auf Zusatz von Ammoniak eine Trübung, die durch Essigsäure nicht verschwand, also aus oxalsaurem Kalk bestand. In der That entstanden in der salzsauren Lösung dieses Niederschlages auf Zusatz von essigsaurem Natron kleine mikroskopische Krystallchen von quadratoctaëdrischer Form mit kurzer Hauptaxe. Als eine Probe der kugeligen Substanz selbst in Salzsäure gelöst und die Lösung gekocht wurde, setzten sich beim Verdunsten grofse Krystalle von Oxalsäure ab. In der davon getrennten Mutterlauge wurde neben einer Spur Oxalursäure nur Chlorammonium beobachtet. Der gleichzeitig gebildete Harnstoff hatte sich ohne Zweifel beim Abdampfen der salzsauren Lösung in Kohlensäure und Ammoniak zersetzt.

Um schliefslich den vollständigen Beweis zu liefern, dafs diese Substanz wirklich oxalursaures Ammoniak sey, habe ich sie der Analyse unterworfen. Zu dem Ende krystallisirte ich sie mehrfach unter Anwendung von Thierkohle aus der wässerigen Lösung um, wobei die Farbe der Krystalle immer heller wurde, aber nicht weifs. Sie blieben schliefslich blafs fleischroth. Gleichzeitig änderte sich ihre Form. Während sie anfänglich in kugelig gruppirten Drusen angeschossen waren, bildeten sie nun seidenglänzende, sternförmig gruppirte oder auch einzelne Nadeln oder Blättchen.

Bei der Analyse dieser Krystalle erhielt ich folgende Zahlen:

I. 0,2124 Grm. derselben lieferten 0,1866 Grm. Kohlensäure und 0,0950 Grm. Wasser, entsprechend 0,05089

Grm. oder 23,96 Proc. Kohlenstoff und 0,01056 Grm. oder 4,97 Proc. Wasserstoff.

II. 0,2392 Grm. derselben lieferten 0,2120 Grm. Kohlensäure und 0,1056 Grm. Wasser, d. h. 0,05787 Grm. oder 24,17 Proc. Kohlenstoff und 0,01173 Grm. oder 4,90 Proc. Wasserstoff.

	I.	II.	berechnet.	
Kohlenstoff	23,96	24,17	24,16	6 C
Wasserstoff	4,97	4,90	4,70	7 H
Stickstoff	—	—	28,19	3 N
Sauerstoff	—	—	42,95	8 O
			100.	

Bei solcher Uebereinstimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung mit der Theorie schien mir, da schon die Reactionen allein entscheidend genug hätten seyn können, eine Stickstoffbestimmung überflüssig.

Was nun die Bildungsweise der Körper, die in dem zersetzten Alloxan aufgefunden sind, anlangt, so möchte eine Spaltung desselben ohne andere Zersetzungsweisen nicht angenommen werden dürfen. Denn wie man auch die drei hauptsächlich gebildeten Körper zusammentreten lassen mag, immer ist, wenn die übrigen Elemente den Verhältnissen im Alloxan entsprechen, die Menge des Sauerstoffs zu grofs. Man könnte vielleicht annehmen, dafs zwei Atome Alloxan in ein Atom Oxalursäure, ein Atom Harnstoff und zwei Atome Oxalsäure zerlegt werden, wobei zwei Atome Sauerstoff aufgenommen werden müssen. Denn

1 Atom Oxalursäure	$C^6\ H^4\ N^2\ O^8$
1 Atom Harnstoff	$C^2\ H^4\ N^2\ O^2$
2 Atome Oxalsäure	$C^8\ O^{12}$
	$C_{16}\ H^8\ N^4\ O^{22}$
2 Atome Alloxan	$C^{16}\ H^8\ N^4\ O_{20}$

Allein denn müfste die Hälfte des Harnstoffs in kohlensaures Ammoniak umgewandelt worden seyn, weil die Oxalursäure in Form des Ammoniaksalzes in dem zersetzten Alloxan enthalten war. Dann konnte die Menge des Harnstoffs darin nur sehr gering seyn. Das Gegentheil war je-

doch der Fall. Gerade der Harnstoff bildete die Hauptmasse in dem zersetzten Alloxan. Darum bleibt wohl nur die Annahme übrig, dafs eine viel stärkere langsame Oxydation stattgefunden hatte, dafs vielleicht geradezu ein Theil des Alloxans unter dem Einflufs von vier Atomen Sauerstoff in ein Atom Harnstoff und sechs Atome Kohlensäure nach der Gleichung $C^8H^4N^2O^{10} + 4O = 6CO^2 + C^2H^4N^2O^2$ zerlegt worden war, während ein anderer Theil die durch die obige Gleichung dargestellte Zersetzung erlitten hatte.

VIII. *Ueber die Einwirkung des Phosphorwasserstoffgases auf die Salze der Leichtmetalle; von Dr. Alfred Winkler.*

(Ausgeführt im Laboratorium der königl. Realschule.)

Das PH_3gas wird je nach seiner Darstellungsweise als ein entzündliches oder nicht-entzündliches Gas erhalten; ersteres wurde von Gengembre, letzteres von H. Davy entdeckt.

Während besonders Dumas [1]) und H. Rose [2]) dasselbe zum Gegenstand specieller und umfangreicher Untersuchungen machten, ermittelte H. Rose zuerst den eigentlich chemischen Charakter desselben, indem er es als eine dem NH^3 analoge Verbindung betrachtete, worin sich Phosphor gleichsam an der Stelle des Stickstoffs befindet, welche Ansicht durch die neuerdings entdeckten Phosphorbasen auf das schönste bestätigt worden.

Bei Gelegenheit, wo ich, angeregt durch die von Paul Thenard dieserhalb veröffentlichten Versuche, das Ver-

1) *Annal. de Chim. et de Phys. T. XXXI, p.* 113.
2) Pogg. Annal. Bd. 24, S. 138.

halten des PH^3gases gegen verschiedene organische Körper prüfte und das nicht entzündliche Gas durch eine gerade zur Hand stehende Lösung von kieselsaurem Kali leitete, schieden sich schon beim Durchstreichen der ersten Gasblasen dicke, voluminöse Flocken von Kieselsäure ab, welche beim längeren Durchleiten sich so mehrten, dafs das Ganze bald zu einem Brei gestand.

Ein Theil desselben wurde mit Hülfe eines Glasstabes abgehoben und in einem Reagensgläschen mit Wasser ausgekocht, wobei die Flocken allmählich verschwanden, indem sich die $\ddot{S}i$ als weifser Bodensatz absetzte, und das Filtrat gab auf Zusatz von $Ag\,NO_5$ einen *starken gelben* Niederschlag. Der Rest wurde zwischen Leinwand stark ausgeprefst und die durchgelaufene Flüssigkeit reagirte mit Höllensteinlösung ebenfalls stark auf Phosphorsäure. Auch mit einem Gemenge von Bittersalz und Salmiak wurde der charakteristische krystallinische Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia erhalten.

Es konnte somit keinem Zweifel mehr unterliegen, dafs hier durch die Einwirkung des PH_3 auf die Silikatlösung sich phosphorsaures Kali unter Abscheidung von $\ddot{S}i$ gebildet habe, und es schien mir daher von Interesse zu seyn, auch das Verhalten der übrigen Salzlösungen, welche ein Leichtmetall enthalten gegen PH_3 zu prüfen, da nach H. Rose nur die eigentlichen Metallsalze durch PH_3gas gefällt werden und Derselbe hinsichtlich der Leichtmetalle nur bemerkt, dafs, wenn entzündliches PH_3gas längere Zeit über erhitztes Schwefelkalium geleitet wird, sich eine Substanz bilde, die aus Kalium, Schwefel und Phosphor bestehe und beim Behandeln mit Wasser HS entwickele unter Zurücklassung von Phosphorsäure [1]).

Nach H. Rose gaben die Lösungen der schweren Metalle beim Durchleiten des PH_3gases, theils Phosphormetalle, wie beim Cu und Pb, theils Gemenge von Phosphormetallen und phosphorsauren Salzen, wie unter anderen

1) Pogg. Annal. Bd. 24, S. 314 u. 315.

beim Hg, oder die Lösungen wurden zu Metall reducirt, wie bei den edlen Metallen [1]).

Es ist klar, dafs für unsere Zwecke nur mit dem *nicht* entzündlichen Gase operirt werden konnte, da das *entzündliche* an der Luft unter Abscheidung von PO_5 verbrennt.

Unter den verschiedenen hierzu von Davy [2]), Thenard [3]) und Rose [4]) vorgeschlagenen Methoden wurde das von Letzterem angegebene Verfahren als das anscheinend einfachste angewandt.

Die Entwickelung verläuft weniger ruhig bei Anwendung des Schrötter'schen amorphen Phosphors als des gewöhnlichen Stangenphosphors, was wohl dem geringeren Vereinigungsstreben des letzteren zugeschrieben werden dürfte. Am besten ist es, eine concentrirte weingeistige Kalilösung zunächst in eine Phiole zu bringen und dann einige Stückchen Stangenphosphor hinzuzufügen. Die Entwickelung beginnt dann sogleich und schreitet ohne Beihülfe von Wärme sehr regelmäfsig fort; dabei bleibt das Entbindungsrohr ganz trocken, ein Beweis, dafs keine Weingeistdämpfe mit übergeführt werden. Wird dieselbe nach einiger Zeit schwächer, so reicht eine geringe Beihülfe von Wärme hin, um sie wieder zu heben. Das Gas wurde sodann durch etwas vorgeschlagenes Wasser gewaschen. Die Salzlösungen wurden im verdünnten Zustande angewandt und nach gehörigem Durchleiten des Gases mit molybdänsaurem Ammoniak und Salzsäure auf Phosphorsäure geprüft [5]).

Diefs führte zu folgenden Resultaten:

1) Pogg. Ann. Bd. 14, S. 183 u. Bd 24, S. 318.

2) Berzelius, Lehrbuch Bd. I. S. 201 bis 207.

3) *Annal. de chim. et de phys. T.* 3, *p.* 23.

4) Pogg. Annal. Bd. XII, S 297.

5) Da das molybdänsaure NH_3 des Handels oft schon PO_5 enthält und so zu Täuschungen Veranlassung geben kann, so wurde eine Probe mit H Cl übersättigt, wobei weder eine *gelbe Färbung* noch beim längern Kochen ein *gelber* Absatz sich zeigte. Das Salz war also rein.

I.

Verhalten der Alkali-Salze gegen PH_3gas.

Chlorkalium.

Eine Lösung dieses Salzes verschluckt das Gas stark, und leitet man dasselbe so lange hindurch, bis die Absorption aufhört, was an den aufsteigenden Gasbläschen leicht zu erkennen ist, fügt dann molybdänsaures Ammoniak und HCl hinzu, so zeigt sich gleich eine *gelbliche* Färbung, die beim Erwärmen in Hellgelb übergeht und beim Stehenlassen sehr bald gelbe Krystalle abscheidet. Es hat sich also hier ebenfalls PO_5 gebildet. Die Lösung erleidet in Folge der Absorption eine merkbare Erwärmung.

Chlornatrium.

Die Lösung absorbirt ebenfalls das Gas gut, giebt nach längerem Hindurchleiten mit molybdänsaurem NH_3 und HCl eine *gelbe* Färbung unter Abscheidung goldgelber Krystalle.

Chlorammonium.

Verhält sich den Lösungen der vorhergehenden Salze analog, nur wird das Gas weniger lebhaft absorbirt und molybdänsaures NH_3 giebt erst beim Erwärmen, dann aber eine deutliche Reaction auf PO_5.

Kohlensaures Natron.

Die Lösung absorbirt das Gas besonders stark, wobei fortwährend Bläschen aufsteigen, die wahrscheinlich von $\ddot{C}$ herzurühren scheinen; anfangs zeigte sich eine geringe Trübung, die aber bald wieder verschwand. Nach Zusatz von molybdänsaurem NH_3 und etwas HCl entstand ein weifser voluminöser Niederschlag, der beim ruhigen Stehen allmählich, beim Schütteln aber rasch verschwand, wobei die Lösung eine *bläuliche* Farbe annahm, die beim gelinden Erwärmen in ein tiefes *Blau* überging. Die blaue Lösung wurde nun in einem Porcellanschälchen zur Trockne verdampft, wobei ein blauer Fleck zurückblieb. Eine nähere Prüfung erwies denselben als molybdänsaures Molybdänchlorid, die

blaue Verbindung, die bekanntlich leicht in molybdänsauren Salzen durch Desoxydation entsteht. Es lag also hier eine Reduction vor, und es schien somit nothwendig, auf anderem Wege auf möglicher Weise gebildete PO_5 zu prüfen. Zu diesem Zwecke wurde eine zweite Lösung von nahezu gleicher Concentration nach längerem Durchleiten des Gases zur Vertreibung desselben in einem Schälchen bei sehr gelinder Wärme zur Trockne verdampft, dann mit Wasser aufgenommen und auf bekannte Weise mit Silbersolution und Magnesia-Mischung geprüft, wobei aber keine Spur von Phosphorsäure sich bemerklich machte.

Diese Versuche wurden mehrfach wiederholt.

Zweifach kohlensaures Natron.

Verhielt sich ebenso; molybdänsaures NH_3 gab eine *tief* blaue Färbung.

Unterschwefligsaures Natron.

Beim Durchleiten des Gases, das stark absorbirt wird, entsteht eine anfängliche Trübung und gleichzeitig entwickelt sich ein Geruch nach HS. Beim Stehenlassen verschwindet die Trübung bald unter Absetzung eines groben, weifsen Bodensatzes, der dem äufsern nach kaum von der sogenannten Schwefelmilch zu unterscheiden ist und beim Erhitzen mit bläulicher Flamme und Entwicklung von schwefligsauren Dämpfen verbrennt. Auf Zusatz von molybdänsaurem NH_3 und Salzsäure nahm die Lösung eine schmutzig *braune* Farbe an. Ein Theil davon, mit Alkohol behandelt, ging in eine purpurrothe Lösung über, ein anderer Theil jedoch nahm nach Zusatz von HCl eine tief blaue Farbe an. Da die Molybdänoxydul-Salze purpurrothe [1]), dem Chamäleon ähnliche Lösungen geben, so läfst sich vermuthen, dafs ein solches sich anfänglich gebildet habe.

Schwefligsaures Natron.

Beim Durchleiten des Gases entwickelten sich fortwährend Bläschen, die wahrscheinlich schweflige Säure sind;

1) Berzelius, Lehrbuch Bd. III, S. 1031 auch Liebig, Jahresbericht 1850, S. 309.

übrigens verhinderte der penetrante Geruch des PH_3 gases, dieselbe deutlich wahrzunehmen. Molybdänsaures NH_3 und HCl gaben anfänglich einen weifsen Niederschlag, der sich jedoch bald mit *blauer* Farbe löste.

Cyansaures Kali.

Bei der Absorption findet eine sehr bemerkliche Erwärmung statt. Auf Zusatz von molybdänsaurem NH_3 und HCl entstand kein Niederschlag; beim Erwärmen zeigte sich jedoch eine grünlich blaue Färbung.

Cyankalium.

Die Absorption ist ebenfalls von Wärme-Entwicklung begleitet; dabei scheiden sich weifse Flocken ab. Es gelang nicht, dieselben zu sammeln und einer nähern Prüfung zu unterziehen, da sie zu bald wieder verschwanden. Molybdänsaures NH_3 und HCl gaben eine *blaue* Färbung.

Einfach Schwefelkalium.

Anfänglich schien das Gas wenig absorbirt zu werden, später aber stellte sich ein deutlicher Geruch nach HS ein und auf Zusatz von molybdänsaurem NH_3 und HCl zeigte sich beim Erwärmen eine *blaue* Färbung.

Salpetersaures Kali.

Die Lösung absorbirt das Gas reichlich und giebt mit molybdänsaurem NH_3 und HCl einen weifsen, flockigen Niederschlag, der beim gelinden Erwärmeu sich zu einer blauen Flüssigkeit löst.

Salpetersaures Natron

verhält sich ganz ähnlich, ebenso

Salpetersaures Ammoniak.

Neutrales chromsanres Kali.

Beim Durchleiten des Gases scheiden sich gelbe Flocken ab, die sich bald zu Boden setzen und die eine nähere

Prüfung als Chromoxydhydrat erwies. Auf Zusatz von molybdänsaurem NH_3 und HCl entstand beim Erwärmen eine blaue Färbung. Auf

Zweifach chromsaures Kali

scheint das Gas nur sehr langsam einzuwirken; erst nach längerem Durchleiten nahm die Lösung auf Zusatz von molybdänsaurem NH_3 und HCl und Anwendung von Wärme eine schwach blaue Farbe an. Von den übrigen Salzen der Alkalien wurden noch einer nähern Prüfung unterzogen.

Anderthalb kohlensaures NH_3.
Oxalsaures NH_3.
Oxalsaures Kali.
Oxalsaures Natron.
Bromnatrium.
Iodammonium.
Iodkalium.
Neutrales schwefelsaures Kali.
Saures schwefelsaures Kali.
Saures schwefelsaures Natron.

Bei allen fand eine Absorption des Gases statt, die bald mehr, bald weniger lebhaft erfolgte, und molybdänsaures NH_3 und HCl gaben weiſse Niederschläge, die sich anfangs meist mit grünlicher, beim Erwärmen hingegen mit tief blauer Farbe lösten. Nur Bromkalium und Iodkalium machten insofern eine Ausnahme, als die grüne Lösung beim Erhitzen *nicht* in Blau überging. In *keinem* Falle war selbst nach längerem Stehen eine Trübung wahrzunehmen, die Lösung blieb *klar* und *durchsichtig*.

Noch muſs bemerkt werden, daſs in allen Fällen, wo molybdänsaures NH_3 und HCl eine blaue Farbe hervorbrachten, in der Weise eine Gegenprobe gemacht wurde, daſs ein anderer Theil der mit PH_3 behandelten Lösungen

zur Trockne verdampft und mit Silbersolution und Magnesiamischung auf bekannte Weise geprüft wurde, wobei aber nie die geringste Menge von PO_5 gefunden werden konnte.

2.

Verhalten der Erdalkali-Salze gegen PH_3.

Die Salze der Magnesia verhielten sich im Allgemeinen den Alkali-Salzen analog. Es wurden einer Prüfung unterzogen:

Schwefelsaure Magnesia.

Salpetersaure Magnesia.

Chlormagnesium.

Brommagnesium.

Die Absorption des PH_3 gases ging lebhaft von statten und auf Zusatz von molybdänsaurem NH_3 und HCl entstanden weiſse, voluminöse Niederschläge, die beim Schütteln, schneller beim geringen Anwärmen, sich mit tief blauer Farbe lösten.

Abweichend hingegen verhielten sich die Baryt- und Kalk-Salze.

Chlorcalcium.

Als durch eine Lösung dieses Salzes PH_3gas geleitet worden, das aus einer frisch bereiteten Mischung entwickelt wurde, trat beim geringsten Anwärmen des Kolbens eine so stürmische Entwickelung ein, daſs die Lösung sich gleich milchartig trübte und der Versuch unterbrochen werden muſste. Die Trübung rührte von festem PH_3 her, der sich ausgsechieden hatte; weingeistige Kalilösung löste ihn auch unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas und aus der rothen Lösung fällte Wasser gelbes Leverrier'sches Phosphoroxydhydrat [1]). Das Gas war nämlich entzündlich geworden und weiſs ich den Grund davon nicht anzugeben. Die Bildung von festem Phosphorwasserstoff dürfte

1) Berzelius Lehrbuch, 1, S. 201—207.

von einer Zersetzung herrühren, die das Gas durch die in der Chlorcalcium-Lösung frei gewordene HCl erfahren haben mag, da HCl nach Paul Thenard das *entzündliche* Gas unter Abscheidung von *festem* Phosphorwasserstoff in *nicht* entzündliches zerlegt, worauf Derselbe ja eine Methode zur Darstellung dieses Körpers gegründet hat [1]).

Eine neue Mischung, wozu von demselben Material verwendet wurde, entwickelte das Gas ruhig und schieden sich gleich beim Durchstreichen der ersten Gasblasen weifse Flocken ab, die sich bald mehrten und einen Bodensatz bildeten. Etwas von der Lösung wurde in einem Reagensgläschen, ohne den Niederschlag vorher abzunehmen, mit etwas molybdänsaurem NH_3 und HCl versetzt, worauf gleich eine zarte weifse Fällung sich zeigte, die aber auf Zusatz einiger Tropfen HCl verschwand. Hierbei nahm die Flüssigkeit eine *grünlich gelbe* Färbung an, die beim Erhitzen in ein *Grün* überging, worauf sich gar bald auf der Oberfläche sowohl wie auf dem Boden die gelben Krystalle der phosphorsauren Molybdänsäure zeigten.

Die Bildung der Phosphorsäure war hier unzweifelhaft. Es schien daher von Interesse zu seyn, zu prüfen, ob der anfänglich gebildete Niederschlag nicht auch PO_5 enthalte und wurde derselbe daher abfiltrirt und ausgewaschen.

Ein Theil davon unter Zusatz einiger Tropfen HCl in Wasser gelöst, gab nach Abscheidung des Kalks mittelst $\dddot{S}H$ mit einer Bittersalz- und Salmiaklösung den charakteristischen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurem NH_3-Magnesia; der Rest wurde auf einem Platinblech erhitzt, wobei derselbe schmolz und nach dem Erkalten auf Zusatz einiger Tropfen HCl eine *gelbe* Lösung gab.

Da das Filtrat vielleicht noch phosphorsauren Kalk als saures Salz gelöst enthalten konnte, so wurde dasselbe in einem Porcellanschälchen zum Trocknen verdampft. Hierbei stellte sich der penetrante Geruch des PH_3 ein und bei Anwendung von stärkerer Hitze brachen aus der weifsen Salzmasse einzelne Flämmchen von PH_3 hervor.

1) *Ann. de Chim. et de phys. T. XIV*, p. 23.

Es hatte sich also hier neben der ***Phosphorsäure*** eine niedere ***saure Oxydationsstufe*** des Phosphors gebildet und diese konnte nur ***unterphosphorige*** Säure seyn, da der phosphorsaure Kalk unlöslich ist und der anfänglich durch PH_3 in der Lösung entstandene Niederschlag beim Erhitzen weder den unverkennbaren Geruch des Phosphorwasserstoffgases entwickelte, noch beim raschen Erhitzen auf einem Platinblech eine Feuererscheinung zeigte. Uebrigens dürfte die Menge der gebildeten unterphosphorigen Säure in Verhältnifs zu der PO_5 nur eine geringe seyn.

Eine Chlorcalciumlösung, durch die ebenfalls Phosphorwasserstoffgas geleitet war und die einige Tage in einem gut verschlossenen Glascylinder gestanden, hatte einen zarten krystallinischen Niederschlag abgesetzt .Nach Filtration desselben, Auflösen in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, reagirte eine Silbersalzlösung nach Abstumpfung der freien Säure mittelst NH_3, wie zu erwarten stand, stark auf Phosphorsäure.

Salpetersaure Kalkerde.

Auch hier bildete sich beim Durchleiten des Gases ein bleibender Niederschlag; molybdänsaures NH_3 und HCl reagirten stark auf PO_5 und beim Eindampfen der Lösung und raschem Erhitzen, verrieth der penetrante PH_3-geruch ebenfalls die Bildung der unterphosphorigen Säure.

Gypslösung.

Das Verhalten derselben war ganz analog, nur war eine Bildung von unterphosphoriger Säure nicht bemerkbar.

Salpetersaure Baryterde.

Beim Durchleiten des Gases scheiden sich weifse Flocken aus, die voluminöser erscheinen als beim Kalksalze und sich bald zu Boden setzen. Molybdänsaures NH_3 erzeugt sogleich einen starken weifsen Niederschlag, der zwar auf Zusatz einiger Tropfen HCl leichter wird, aber erst auf vermehrten Zusatz von verdünnter Säure sich völlig löst, wobei die Lösung eine grünliche Farbe erhält.

Die beim Durchleiten ausgeschiedenen Flocken wurden auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen auf einem Platinblech geglüht. Sie schmolzen ruhig zu einem klaren Liquidum, ohne dafs ein Geruch sich bemerklich machte. Beim Erkalten bildeten sie eine feste, weifse Salzkruste und löseten sich auf Zusatz von etwas HCl mit gelber Farbe auf.

Das Filtrat wurde zur Trockne verdampft und in einem dünnwandigen Porcellanschälchen rasch und stark erhitzt. Hierbei stellte sich wieder der penetrante Geruch des PH_3-gases ein und von Zeit zu Zeit brachen kleine Flämmchen aus der trocknen Masse hervor, welche viel häufiger sich zeigten, als bei der entsprechenden Kalkverbindung. Nach dem Erkalten löste sich die Masse in mit etwas HCl angesäuertem Wasser leicht mit goldgelber Farbe auf und gar bald setzten sich gelbe krystallinische Nadeln ab. Es hatte also auch hier neben Phosphorsäure unterphosphorige Säure sich gebildet.

Chlorbaryum.

Auch hier war die Bildung von unterphosphoriger und Phosphorsäure deutlich wahrzunehmen. Analog verhielten sich:

Salpetersaure Strontianerde

so wie

Chlorstrontium.

Noch mufs bemerkt werden, dafs überall, wo beide Säuren gleichzeitig neben einander entstanden, molybdänsaures NH_3 in HCl zunächst eine *grüne* Lösung gaben. Was den einfachsten Grund zur Erklärung dieses Verhaltens abgeben dürfte, wird weiter unten auseinander gesetzt werden.

3.

Verhalten der Erdsalze gegen PH_3gas.

Alaunlösung.

Die Absorption des Gases erfolgt sehr lebhaft, wobei eine anfängliche Trübung entsteht, die aber beim fortge-

setzten Durchleiten von selbst wieder verschwindet. Molybdänsaures NH_3 und HCl gaben beim Erwärmen eine *gelbe* Lösung. Der Rest der nicht mit Molybdänsalz geprüften Lösung wurde zur Trockne verdampft. Beim raschen und starken Erhitzen auf einem Platinblech war weder ein Geruch nach PH_3 wahrzunehmen, noch zeigten sich die charakteristischen Flämmchen. Nach dem Erkalten entstand durch einige Tropfen HCl eine gelbe Lösung. Es hatte sich also hier blofs Phosphorsäure gebildet.

Neutrale schwefelsaure Thonerde.

Die Lösung verhielt sich sowohl gegen PH_3-gas als gegen Molybdänsalz ganz analog; nur Phosphorsäure konnte wahrgenommen werden.

Wegen Mangels geeigneter Präparate mufste die Prüfung anderweitiger Erdsalze einstweilen unterbleiben.

Im Verfolge dieser Thatsachen scheint das Auftreten der Phosphorsäure in allen Fällen unzweifelhaft zu seyn, wo molybdänsaures NH_3 und Salzsäure eine gelbe Färbung, resp. einen gelben Niederschlag geben, wie denn auch in den Fällen, wo noch besonders mit Silbersalz und Magnesiamischung geprüft wurde, stets die Reaction auf PO_5 sich zeigte.

Es drängt sich hierbei nothwendig die Frage auf, wodurch die *blaue* und in einzelnen Fällen auch *grüne* Färbung hervorgerufen werde, die die Lösungen der meisten Alkalisalze mit Molybdänsalz und Salzsäure geben und die beim gelinden Erwärmen gewöhnlich in ein tiefes Indigoblau übergeht.

Da nach Berzelius die molybdänsauren Verbindungen durch *reducirende* Einflüsse gewöhnlich tief *blaue*, in einzelnen Fällen auch *grüne* Lösungen geben, so mufste die nächste Frage nach der *Natur* des reducirenden Mittels gerichtet seyn. In der blauen Lösung fand Buchholz eine Verbindung, die Berzelius als saures molybdänsaures Molybdänoxyd $= \ddot{M}o\,\ddot{M}o_4$ betrachtet, während es leicht gelingt, aus

der grünen Lösung mit Salmiakpulver einen pulverigen grünen Niederschlag zu erhalten, der nach demselben Forscher die neutrale Verbindung $= \ddot{M}o\dddot{M}o_2$ darstellt [1]). Hiermit stimmen auch die neueren Arbeiten von Svanberg und Struve im Wesentlichen überein [2]).

Das Auftreten der unterphosphorigen Säure bei den Baryt- und Strontian-Salzen, legte den Gedanken nahe, dafs hier vielleicht auch eine andere saure Oxydationsstufe des Phosphors gebildet sey; aber weiterhin fragte es sich, ob nicht vielleicht gewisse der angewandten Salzlösungen im Stande seyn sollten, bei Gegenwart von Salzsäure das Molybdänsalz zu reduciren, besonders wenn Säuren in demselben enthalten sind, die Neigung haben, noch mehr Sauerstoff aufzunehmen.

Die Analogie des Phosphorwasserstoffgases mit dem Ammoniak, das bei Gegenwart von HCl bekanntlich ein gutes Reductionsmittel abgiebt, schien auch die Möglichkeit nicht auszuschliefsen, dafs jene vielleicht in den Salzlösungen blofs *gelöst* enthalten gewesen und so den Grund der Oxydation selbst gebildet habe.

Es wurde somit für nothwendig erachtet, diese Umstände zuförderst einer näheren Prüfung zu unterziehen.

Wenn man Salzlösungen von nahezu der Concentration, wie sie zu unseren Versuchen gedient hatten, mit molybdänsaurem NH_3 und Salzsäure versetzt, so stellt sich durchaus keine Färbung ein; selbst schwefligsaure, oxalsaure und weinsteinsaure Alkalien geben beim Aufkochen keine Spur von Färbung zu erkennen. Nur das unterschwefligsaure Natron und wahrscheinlich auch die übrigen unterschwefligsauren Alkalien machen eine Ausnahme, indem sie gleich eine tief blaue Farbe hervorbringen, die schon ohne Beihülfe von Wärme sich zeigt. Diefs dürfte vielleicht eine leichte Methode abgeben, um jene blaue Verbindung zu erhalten; einfacher scheint sie wenigstens zu

1) Berzelius, Lehrbuch Bd. II, S 353 bis 356.

2) Journal für practische Chemie Bd. 44, S. 301 u. Bd. 61, S. 449.

seyn, wie das von **Buchholz** angegebene Verfahren mittelst Molybdänchlorid und molybdänsaurem Ammoniak [1]). Auch das Phosphorwasserstoffgas scheint ohne alle Einwirkung auf das Molybdänsalz zu seyn. Läſst man durch eine wäſserige Lösung dieses Salzes längere Zeit die Gasblasen streichen, setzt dann H Cl hinzu und erwärmt, so zeigt sich keine Spur von Färbung, ebenso wenig, wenn man unter Abänderung des Versuchs, zuerst Wasser mit dem Gase sättigt und dann Molybdänsalz und H Cl hinzufügt. Da aber Wasser nur sehr wenig von dem Gase absorbirt, die Absorption aber durch starkes Schütteln sehr beförderl werden kann, so wurde weiterhin ein mit einem Stöpsel verschlieſsbares Fläschchen angewandt und nach jedesmaligem Durchleiten stark geschüttelt. Dieses wurde so oft wiederholt, bis beim Schütteln der Stöpsel sich von selbst lüftete, ein sicheres Zeichen der vollständigen Sättigung. Aber auch in diesem Falle konnte mit Beihülfe von Wärme, die selbst bis zum Aufkochen gesteigert wurde, kein Zeichen einer Farbenbildung wahrgenommen werden.

Es konnte somit die Reduction der Molybdänverbindung *nicht* mehr unter diesen Umständen nachgewiesen werden.

Um weiterhin den Einfluſs der unterphosphorigen, resp. der phosphorigen Säure festzustellen, kam es zunächst darauf an, diese Säuren im *reinen* Zustande anzuwenden.

Die Darstellung der unterphosphorigen Säure erfolgte nach dem von **H. Rose** angegebenen Verfahren durch Lösen von Phosphor in concentrirter wässeriger Kalilauge bis zur Entfernung des PH_3-gases.

Wurtz bereitete dieselbe durch Erhitzen von Schwefelbaryum mit Phosphor [2]).

Die Lösung des unterphosphorigsauren Kalis gab mit molybdänsaurem NH_3 und Salzsäure vermischt, gleich eine tief *blaue* Lösung, die selbst bei sehr starker Verdünnung des unterphosphorigsauren Alkalis noch rein blau erschien und es war leicht durch gehörige Verdünnung die Farben-

1) Berzelius, Lehrbuch a. a. O.

2) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 43, S. 323.

nüancen zu erzielen, die sich bei den oben angestellten Versuchen herausgestellt hatten.

Weniger leicht gelingt die reine Darstellung der phosphorigen Säure.

Am besten ist es jedenfalls, reines Phosphorsuperchlorür darzustellen und dieses dann mit Wasser zu zersetzen. Nach Aufhören der salzsauren Dämpfe entstand auf Zusatz von Molybdänsalz sogleich eine tief *blaue* Lösung. Nicht gelang es, nach dem vereinfachten Droguet'schen Verfahren reine phosphorige Säure darzustellen, indem der Zutritt des Chlors schwerlich so zu reguliren ist, dafs nicht ein Theil der phosphorigen Säure sollte in Phosphorsäure umgewandelt werden. Auf Zusatz von molybdänsaurem NH_3 entstand dann stets eine *schmutzig grüne* Färbung, die erst beim Stehen sich klärte, indem auf dem Boden sich ein *gelber* krystallinischer Absatz bildete, während die darüber stehende Flüssigkeit eine blaue Farbe annahm. Die grüne Farbe ist demnach die *Mischfarbe*, die aus dem *Blau* und *Gelb* entsteht und beim ruhigen Stehen sich wieder in ihre Elemente trennt. Auch eine Spur von unterphosphorigsaurem Kali mit etwas Phosphorsäure vermischt, verhielt sich gegen molybdänsaures NH_3 ganz analog.

Da, wie oben angeführt, durch Einwirkung des Phosphorwasserstoffgases auf die Lösungen von Baryt-, Kalk-, und Strontian-Salzen mit molybdänsaurem NH_3 und Salzsäure ebenfalls *grüne* Lösungen erhalten wurden, die später in *Blau* übergingen unter Absatz eines *gelben* krystallinischen Bodensatzes, so könnte das Molybdänsalz ein Mittel abgeben, um kleine beigemengte Mengen von unterphosphoriger Säure und phosphoriger Säure in der Phosphorsäure nachzuweisen.

Wenn hiernach die Bildung einer anderen sauren Oxydationsstufe des Phosphors im *hohen Grade* wahrscheinlich erscheinen mufste, so konnte die Frage, welche von beiden Säuren gebildet sey, nur durch directe Versuche entschieden werden.

Da die phosphorig- und unterphosphorigsauren Salze

sich beim Erhitzen bekanntlich in phosphorsaure Salze unter Entwickelung von PH_3 verwandeln, was sich durch die Gleichungen

$$4(PO_3 \text{ u. } 3HO) = 3(PO_5 + 3HO) + PH_3 \text{ und}$$
$$2(PO \text{ u. } 3HO) = PO_5 + 3HO + PH_3$$

ausdrücken läfst, so hat man hierin ein sicheres Mittel, ihre Existenz nachzuweisen, und die Fällbarkeit der phosphorigen Säure durch Kalk und Baryt-Wasser läfst dieselbe leicht von der unterphosphorigen unterscheiden.

Es wurden daher neue Lösungen von den Alkalisalzen angefertigt, die zu den obigen Versuchen gedient hatten, und nach gehörigem Durchleiten des PH_3-gases zur Trockne verdampft. Ein Theil der trocknen Masse wurde in wenig Wasser gelöst und mit Barytwasser geprüft, wobei in keinem Falle die Bildung eines Niederschlages beobachtet werden konnte; zu einem anderen Theile der Lösung wurde nach gröfserer Verdünnung $AgNO_5$ gesetzt und beim Erwärmen schied sich regulinisches Silber aus. Der Rest der trocknen Masse wurde sodann in einem dünnwandigen Porcellanschälchen rasch und stark erhitzt. Hierbei entwickelte sich sogleich der penetrante Geruch des PH_3-gases, und die Masse gab, nach dem Erkalten in etwas Wasser gelöst, mit molybdänsaurem NH_3 und HCl eine *goldgelbe* Färbung, die beim Erwärmen sehr bald *hellgelbe* Nadeln absetzte.

Es konnte somit über die Bildung der unterphosphorigen Säure kein Zweifel mehr obwalten.

Als bei Wiederholung dieser Versuche eine Chlorkaliumlösung, die früher die Reaction auf PO_5 gegeben hatte, in sehr verdünntem Zustande angewandt wurde, stellte sich nach dem Durchleiten des PH_3-gases, mit molybdänsaurem NH_3 und HCl jetzt unerwarteter Weise eine blaue Farbe ein, während bei Anwendung einer concentrirten Lösung sogleich wieder die gelbe Farbe zutraf. Es scheint hiernach der Grad der Concentration von Einflufs zu seyn auf die Bildung von *unterphosphorigsauren* oder *phosphorsauren* Salzen, was aber noch weiterhin zu bestätigen seyn würde.

Durch die Einwirkung des PH_3 auf die Lösungen der

Salze der Leichtmetalle entstehen also *unterphosphorigsaure* Salze oder *phosphorsaure* Salze, oder *Gemenge* von beiden.

Erstere werden vorzugsweise bei den Alkalien, letztere bei den Erden, Gemenge von beiden aber bei den alkalischen Erden beobachtet.

Die Natur der enstandenen Säure verräth sich leicht durch die Färbung, die auf Zusatz von molybdänsaurem NH_3 und HCl sich zeigt, indem die unterphosphorige Säure eine *blaue*, die Phosphorsäure eine *gelbe*, ein Gemenge von beiden aber eine gemischte *grüne* Farbe hervorruft, die beim Stehen sich sehr bald in das elementare Gelb und Blau wieder trennt.

Fragen wir nach dem *Grunde* dieser Bildungen, so möchte zunächst das hohe Vereinigungsstreben des Phosphors namentlich zu dem Sauerstoff in Betracht zu ziehen seyn; anderntheils dürfte aber auch der Einfluſs der Cohäsion in denjenigen Fällen wohl nicht zu verkennen seyn, wo wie bei den alkalischen und eigentlichen Erden die phosphorsauren Salze unlöslich sind.

Was die Bildung der Säuren selbst betrifft, so kann diese wohl nur unter Mitwirkung der Elemente des Wassers erfolgen, indem der O sich mit dem P verbindet und der H frei wird. Hierfür scheint besonders die Entwickelung von HS beim unterschwefligsauren Natron und Schwefelkalium einen Anhalt zu geben, weil der Schwefel sich nur dann mit dem Wasserstoff verbinden kann, wenn er denselben im *status nascens* antrifft.

Ueber den directen Nachweis des PH_3-gases, so wie über die Mengenverhältnisse der sich bildenden unterphosphorigsauren und phosphorsauren Salze behalte ich mir vor, nächstens weiter zu berichten

Berlin, den 1. September 1860.

IX. *Ueber die Reflexion des Lichts an der Gränzfläche zweier isotropen, durchsichtigen Mittel; von L. Lorenz.*

Jamin hat bekanntlich gefunden, dafs die Fresnel'schen Formeln für die Intensität der reflectirten und gebrochenen Lichtstrahlen an der Gränzfläche zweier isotropen, durchsichtigen Mittel mit den Versuchen nicht völlig übereinstimmen, indem eine merkliche Abweichung eintritt, wenn der Einfallswinkel sich dem Polarisationswinkel nähert. Cauchy hatte schon früher gezeigt, dafs sich Wellen mit longitudinalen Schwingungen bilden müssen, und indem er nun annahm, dafs diese schnell absorbirt werden (doch nicht unendlich schnell, weil man in diesem Falle zu den Fresnel'schen Formeln zurückkommen würde), hatte er eine Correction in die Formeln eingeführt, die den Versuchen entsprach.

Allein die Berechnung der Reflexion und Brechung des Lichts ist bisher nur unter der Voraussetzung eines plötzlichen Ueberganges von einem Mittel ins andere geführt, einer plötzlichen Aenderung also des Brechungsverhältnisses in der Gränzfläche. Ein solcher Uebergang ist aber eine Abstraction, die in der Natur gewifs nicht existirt, und die Berechnung wird richtiger geführt und ist allgemeiner gültig, wenn man durch einen gewissen Raum, den man nachher so klein machen kann wie man will, einen allmählichen Uebergang annimmt. Es ist aufserdem eine Thatsache, dafs die Körper von einer Atmosphäre umgeben sind, die eine solche allmähliche Aenderung des Brechungsverhältnisses bewirken mufs.

Der Zweck dieser Abhandlung ist nun zu zeigen, dafs man die Jamin'schen Versuche allein durch die Fresnel'schen Formeln erklären kann, wenn die Berechnung in der angegebenen Weise erweitert wird.

Die Fälle der totalen Reflexion werden in der Folge nicht in Betracht genommen.

Wenn das einfallende Licht in der Einfallsebene polarisirt ist, und der Einfallswinkel x, der Brechungswinkel x_1 genannt wird, so ist das Verhältnifs der Amplituden des einfallenden, gebrochenen und reflectirten Strahls, nach Fresnel:

$$1 : \frac{2\cos x \sin x_1}{\sin(x+x_1)} : \frac{\sin(x-x_1)}{\sin(x+x_1)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1).$$

Für das senkrecht gegen die Einfallsebene polarisirte Licht ist das Verhältnifs der drei Amplituden:

$$1 : \frac{2\cos x \sin x_1}{\sin(x+x_1)\cos(x-x_1)} : -\frac{\operatorname{tg}(x-x_1)}{\operatorname{tg}(x+x_1)} \quad . \quad . \quad . \quad (2).$$

Wir nehmen nun an, dafs diese Formeln gültig sind, wenn x_1 unendlich wenig von x verschieden ist. Wird also $x_1 = x + dx$ gesetzt, so gehen die Ausdrücke (1) und (2) in die folgenden über:

$$1 : 1 + \frac{dx}{\sin 2x} : -\frac{dx}{\sin 2x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3).$$

$$1 : 1 + \frac{dx}{\sin 2x} : \frac{dx}{\operatorname{tg} 2x} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4).$$

Der einfallende Strahl komme unter einem Einfallswinkel, den wir α nennen werden, an die Gränze der beiden Mittel. Hier geht der Strahl durch parallele, ebene Schichten, die den Einfallswinkel allmählich verändern, bis er endlich völlig in das andere Mittel eintritt, wo der veränderliche Einfallswinkel (x) einen constanten Werth erreicht, den wir β nennen werden und der also der beobachtete Brechungswinkel ist.

Wir werden zuerst, um die Uebersicht zu erleichtern, die Verzögerung des Strahls nicht berücksichtigen.

Es sey A die Amplitude des einfallenden Strahls, und diese gehe für den gebrochenen Strahl in χ und $\chi + d\chi$ über, während der Einfallswinkel sich von α in x und $x + dx$ verändert hat. Man hat dann, wie die Polarisation auch seyn mag, wegen (3) und (4):

$$\frac{d\chi}{\chi} = \frac{dx}{\sin 2x},$$

woraus durch Integration und Bestimmung der Constante:

$$\chi = A \sqrt{\frac{\operatorname{tg} x}{\operatorname{tg} \alpha}}.$$

Der von dieser Schicht reflectirte Strahl hat, wenn er in der Einfallsebene polarisirt ist, nach (3) die Amplitude $-\chi \frac{dx}{\sin 2x}$, und, wenn er senkrecht dagegen polarisirt ist, nach (4) die Amplitude $\chi \frac{dx}{\operatorname{tg} 2x}$. Diese beiden Werthe bezeichnen wir durch χdu, indem im ersten Falle

$$u = -\tfrac{1}{2} \log . \, tg x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

und im zweiten

$$u = \tfrac{1}{2} \log . \sin 2x \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

gesetzt wird.

Die Amplitude des reflectirten Strahls ist also

$$\chi \, du = A \sqrt{\frac{\operatorname{tg} x}{\operatorname{tg} \alpha}} \, du,$$

und wenn dieser Strahl zu einer Schicht gekommen ist, wo der Brechungswinkel x_1 ist, wird die Amplitude

$$\chi \sqrt{\frac{\operatorname{tg} x_1}{\operatorname{tg} \alpha}} \, du = A \sqrt{\frac{\operatorname{tg} x_1}{\operatorname{tg} \alpha}} \, du.$$

An der Gränze dieser Schicht und der folgenden, wo der Brechungswinkel $x_1 - dx_1$ ist, wird wieder ein Theil reflectirt. Bezeichnen wir durch u_1 dieselbe Function von x_1, wie u von x, so wird die Amplitude des zweimal reflectirten Strahls

$$- A \sqrt{\frac{\operatorname{tg} x_1}{\operatorname{tg} \alpha}} \, du \, du_1$$

seyn, und hat endlich dieser Strahl alle Schichten passirt, bis der Brechungswinkel constant und gleich β geworden ist, so wird die Amplitude

$$- A \sqrt{\frac{\operatorname{tg} \beta}{\operatorname{tg} \alpha}} \, du \, du_1.$$

Der Winkel x_1 kann nun alle Werthe zwischen α und x, und x alle Werthe zwischen α und β haben. Die Summe

der Amplituden aller zweimal reflectirten Strahlen wird also durch das bestimmte Doppelintegral

$$-A\sqrt{\frac{\operatorname{tg}\beta}{\operatorname{tg}\alpha}}\int_{u_\alpha}^{u_\beta} du \int_{u_\alpha}^{u_\beta} du_1$$

ausgedrückt, indem u_α und u_β die Werthe von u bezeichnen, für x gleich α und β.

Auf dieselbe Weise findet sich nun leicht auch die Summe der Amplituden der 4, 6 ... Mal reflectirten Strahlen, und da die Summe der verschiedenen Strahlen, die 0, 2, 4, 6 ... Mal reflectirt worden sind, den ganzen gebrochenen Strahl ausmacht, so wird die Amplitude für diesen:

$$A\sqrt{\frac{\operatorname{tg}\beta}{\operatorname{tg}\alpha}}\left[1-\int_{u_\alpha}^{u_\beta} du \int_{u_\alpha}^{u} du_1 + \int_{u_\alpha}^{u_\beta} du \int_{u_\alpha}^{u} du_1 \int_{u_1}^{u_\beta} du_2 \int_{u_\alpha}^{u_2} du_3 - \ldots\right] \quad . \quad (7).$$

Den Werth dieser Reihe bezeichnen wir durch

$$A\sqrt{\frac{\operatorname{tg}\alpha}{\operatorname{tg}\beta}}\, f(u_\alpha),$$

indem

$$f(u) = 1 - \int_{u}^{u_\beta} du \int_{u_\alpha}^{u} du_1\, f(u_1).$$

Aus der letzten Gleichung erhält man durch Differentation

$$f'(u) = \int_{u_\alpha}^{u} du_1\, f(u_1)$$

und

$$f''(u) = f(u),$$

woraus sich

$$f(u) = c\, e^{u} + c_1\, e^{-u}$$

ergiebt, wo die Constanten c und c_1 durch die Gleichungen

$$f(u_\beta) = 1 \text{ und } f'(u_\alpha) = 0$$

zu bestimmen sind.

Also *wird*

$$f(u) = \frac{e^{u-u_\alpha} + e^{u_\alpha - u}}{e^{u_\beta - u_\alpha} + e^{u_\alpha - u_\beta}},$$

und der Werth der Reihe (7) oder die Amplitude des gebrochenen Strahls wird

$$\frac{2A\sqrt{\frac{\operatorname{tg}\beta}{\operatorname{tg}\alpha}}}{e^{u_\beta - u_\alpha} + e^{u_\alpha - u_\beta}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Suchen wir nun die Amplitude des in der Einfallsebene polarisirten gebrochenen Strahls, die wir B nennen wollen, so ist in diesem Ausdruck nach (5)

$$u = -\tfrac{1}{2}\log.\operatorname{tg} x$$

zu setzen, und man wird finden

$$B = 2A\frac{\cos\alpha\sin\beta}{\sin(\alpha+\beta)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9).$$

Wird dagegen in (8)

$$u = \tfrac{1}{2}\log.\sin 2x$$

gesetzt, so erhält man die Amplitude B' des senkrecht gegen die Einfallsebene polarisirten gebrochenen Strahls, nämlich

$$B' = 2A\frac{\cos\alpha\sin\beta}{\sin(\alpha+\beta)\cos(\alpha-\beta)} \quad . \quad . \quad . \quad (10).$$

Wir kommen also gerade zu den Fresnel'schen Formeln wieder zurück, was eine merkwürdige Eigenschaft dieser anzeigt. Die Berechnung setzt nämlich nur (3) und (4) voraus, und diese Ausdrücke können aus vielen andern als den Fresnel'schen Formeln abgeleitet werden.

Die Amplitude des reflectirten Strahls, welche die Summe der Amplituden der 1, 3, 5 ... Mal reflectirten Strahlen ist, wird in ähnlicher Weise gefunden und ist durch die folgende Reihe ausgedrückt:

$$A\left[\int_{u_\alpha}^{u_\beta} du - \int_{u_\alpha}^{u_\beta} du \int_{u_\alpha}^{u} du_1 \int_{u_1}^{u_\beta} du_2 + \int_{u_\alpha}^{u_\beta} du \int_{u_\alpha}^{u} du_1 \int_{u_1}^{u_\beta} du_2 \int_{u_\alpha}^{u_2} du_3 \int_{u_3}^{u_\beta} du_4 - \ldots\right]$$

(11).

Man setze diese Reihe gleich

$$A\int_{u_\alpha}^{u_\beta} du\,(fu)$$

und

$$f(u) = 1 - \int_{u_\alpha}^{u} du_1 \int_{u_1}^{u_\beta} du_2\; f(u_2).$$

Aus der letzten Gleichung ergiebt sich

$$f(u) = \frac{e^{u-u_\beta} + e^{u_\beta - u}}{e^{u_\alpha - u_\beta} + e^{u_\beta - u_\alpha}},$$

folglich ist (11) oder die Amplitude des reflectrirten Strahls

$$-A\,\frac{e^{u_\alpha - u_\beta} - e^{u_\beta - u_\alpha}}{e^{u_\alpha - u_\beta} + e^{u_\beta - u_\alpha}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12).$$

Wird hierin $u = -\frac{1}{2}\log \operatorname{tg} x$ gesetzt, so erhält man die Amplitude des in der Einfallsebene polarisirten Strahls, und wird diese R genannt, so findet man

$$R = A\,\frac{\sin(\alpha-\beta)}{\sin(\alpha+\beta)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

Ist R' die Amplitude des senkrecht gegen die Einfallsebene polarisirten Strahls, und setzt man in (12) $u = \frac{1}{2}\log \sin 2x$, so findet man

$$R' = -A\,\frac{\operatorname{tg}(\alpha-\beta)}{\operatorname{tg}(\alpha+\beta)} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14).$$

Wir kommen also hier ebenfalls zu den Fresnel'schen Formeln zurück.

Das Resultat ist: dafs selbst wenn eine allmählige Veränderung des Brechungverhältnisses der beiden Mittel und dadurch eine unendliche Anzahl Reflexionen an der Gränzfläche stattfindet, die Fresnel'schen Formeln dennoch gültig bleiben, sobald nur die Dicke der intermediären Schichten im Verhältnifs zu einer Wellenlänge eine verschwindend kleine Gröfse ist. Ist dieses nämlich nicht der Fall, so müs-

sen die Verzögerungen der verschiedenen Strahlen in Rechnung gezogen werden.

Für den gebrochenen Strahl hat diese Correction eine nur sehr kleine Bedeutung und wird kaum durch Versuche zu bestätigen seyn. Dagegen werden wir sie für den reflectirten Strahl in die Rechnung einführen.

Eine Lichtwelle, die an der Schicht, wo der Brechungswinkel x oder x_1, $x_2 \ldots$ ist, reflectirt wird und nachher mit der an der erstern Schicht reflectirten Welle interferirt, wird gegen diese verzögert seyn, und die respectiven Phasenverzögerungen werden wir durch δ, δ_1, $\delta_2 \ldots$ bezeichnen können. Diese Gröfsen sind Functionen von x, x_1, $x_2 \ldots$, können aber auch als Functionen der Variablen u, u_1, $u_2 \ldots$ betrachtet werden.

Wir können also die Amplitude des an der Schicht, wo der Brechungswinkel x ist, einmal reflectirten Strahls durch

$$A \cos(kt - \delta)\, du$$

bezeichnen, indem t die Zeit und k eine Constante ist.

Man sieht nun leicht, dem Vorhergehenden analog, ein, dafs die Amplitude aller reflectirten Strahlen ausgedrückt wird durch

$$A\Big[\int_{u_\alpha}^{u_\beta} du \cos(kt-\delta)$$

$$-\int_{u_\alpha}^{u_\beta} du \int_{u_\alpha}^{u} du_1 \int_{u_1}^{u_\beta} du_2 \cos(kt-\delta+\delta_1-\delta_2)+\ldots\Big] \quad (15).$$

Diese Reihe ist der *reelle Theil* von

$$A\int_{u_\alpha}^{u} du\, e^{(kt-\delta)\sqrt{-1}}\, f(u),$$

indem

$$f(u) = 1 - \int_{u_\alpha}^{u} du_1 \int_{u_1}^{u_\beta} du_2\, e^{(\delta_1-\delta_2)\sqrt{-1}}\, f(u_2).$$

Aus der letzten Gleichung wird die Differentialgleichung

$$\frac{d}{du}\left[e^{-\delta\sqrt{-1}}\,f'(u)\right]=e^{-\delta\sqrt{-1}}\,f(u)$$

abgeleitet, wodurch man einen neuen Ausdruck für die Reihe (15) erlangen kann, indem sie der reelle Theil von

$$A\left[e^{(kt-\delta)\sqrt{-1}}\,f'(u)\right]_{u_\alpha}^{u_\alpha}$$

wird, oder, da man $f'(u_\beta)=0$ und $\delta=0$ für $u=u_\alpha$ hat, der reelle Theil von

$$-A\,e^{kt\sqrt{-1}}\,f'(u_\alpha)\quad .\quad .\quad .\quad .\quad .\quad (15').$$

Setzt man in der Differentialgleichung oben

$$f(u)=e^{\lambda\sqrt{-1}}\,\frac{e^{u-u_\beta}+e^{u_\beta-u}}{e^{u_\alpha-u_\beta}+e^{u_\beta-u_\alpha}},$$

so wird λ als Function von u durch die folgenden Gleichungen bestimmt seyn.

$$\frac{d^2\lambda}{du^2}+\frac{e^{u-u_\beta}-e^{u_\beta-u}}{e^{u-u_\beta}+e^{u_\beta-u}}\cdot\frac{d(2\lambda-\delta)}{du}+\frac{d\lambda}{du}\cdot\frac{d(\lambda-\delta)}{du}\sqrt{-1}=0,$$

$\lambda=0$ für $u=u_\alpha$, und $\frac{d\lambda}{du}=0$ für $u=u_\beta$.

Wir beschränken uns nun auf den Fall, dafs die Gröfsen $\frac{d\lambda}{du}$ und $\frac{d\delta}{du}$ sehr klein sind. Die Differentialgleichung für λ giebt dann durch Integration, indem das letzte Glied wegfällt:

$$\frac{d\lambda}{du}=-\frac{1}{\left(e^{u-u_\beta}+e^{u_\beta-u}\right)^2}\int_u^{u_\beta}\left(e^{2(u-u_\beta)}-e^{2(u_\beta-u)}\right)\frac{d\delta}{du}\,du.$$

Wenn in diesem Ausdruck die Werthe von u eingesetzt werden, so ersieht man, dafs $\frac{d\lambda}{du}$ für alle Einfallswinkel eine kleine Gröfse ist, sobald $\frac{d\delta}{du}$ klein ist, was also die einzige Voraussetzung *ist*.

Setzt man nun den Werth von $f(u)$ in (15'), so wird die Reihe (15) der reelle Theil von

$$-A e^{kt\sqrt{-1}} \left[\frac{e^{u_\alpha - u_\beta} - e^{u_\beta - u_\alpha}}{e^{u_\alpha - u_\beta} + e^{u_\beta - u_\alpha}} + \left[\frac{d\lambda}{du}\right]^{u=u_\alpha} \sqrt{-1} \right],$$

und sie ist also summirt durch

$$-A \frac{e^{u_\alpha - u_\beta} - e^{u_\beta - u_\alpha}}{e^{u_\alpha - u_\beta} + e^{u_\beta - u_\alpha}} \left[\cos kt \right.$$

$$\left. + \sin kt \int_{u_\alpha}^{u_\beta} \frac{e^{2(u-u_\beta)} - e^{2(u_\beta - u)}}{e^{2(u_\alpha - u_\beta)} - e^{2(u_\beta - u_\alpha)}} \cdot \frac{d\delta}{du} du \right]$$

Substituirt man in diesem Ausdruck $u = -\frac{1}{2} \log \operatorname{tg} x$, so erhält man für die Amplitude R des in der Einfallsebene polarisirten reflectirten Strahls

$$\left. \begin{aligned} R &= A \frac{\sin(\alpha-\beta)}{\sin(\alpha+\beta)} [\cos kt + \sin kt \operatorname{tg} \Delta] \\ \operatorname{tg} \Delta &= \frac{\sin\alpha\cos\alpha}{\sin^2\alpha - \sin^2\beta} \int_\alpha^\beta [\cos^2\beta \operatorname{tg} x - \sin^2\beta \cot x] \frac{d\delta}{dx} dx \end{aligned} \right\} . \quad (16).$$

Wird dagegen $u = \frac{1}{2} l \sin 2x$ eingesetzt, erhält man für die Amplitude R' des senkrecht gegen die Einfallsebene polarisirten reflectirten Strahls:

$$\left. \begin{aligned} R' &= -A \frac{\operatorname{tg}(\alpha-\beta)}{\operatorname{tg}(\alpha+\beta)} [\cos kt + \sin kt \operatorname{tg} \Delta'] \\ \operatorname{tg} \Delta' &= \frac{\sin 2\alpha \sin 2\beta}{\sin^2 2\alpha - \sin^2 2\beta} \int_\alpha^\beta \left[\frac{\sin 2x}{\sin 2\beta} - \frac{\sin 2\beta}{\sin 2x} \right] \frac{d\delta}{dx} dx \end{aligned} \right\} \quad (17).$$

Aus diesen Gleichungen ist zu ersehen, dafs $\operatorname{tg}\Delta$ für alle Einfallswinkel eine kleine Gröfse ist, da vorausgesetzt wird, dafs $\frac{d\delta}{du}$ klein sey. Dagegen wird $\operatorname{tg}\Delta'$ unendlich werden können, nämlich für $\sin 2\alpha = \sin 2\beta$, das ist, wenn das Licht unter dem Polarisationswinkel einfällt, in welchem Falle α und β complementar sind.

Ist Δ' für einen bestimmten Einfallswinkel eine kleine positive Gröfse, so wird sie bei allmählicher Veränderung des Einfallswinkels gleich $\frac{\pi}{2}$ für den Polarisationswinkel werden und sich nachher π annähern. Ist dagegen Δ' eine kleine negative Gröfse, so wird diese allmählich bei Veränderung des Winkels in $-\frac{\pi}{2}$ und $-\pi$ übergehen.

Die Phasenverzögerung des reflectirten Strahls R' gegen den anderen, in der Einfallsebene polarisirten, R, kann durch $\Delta'-\Delta$ ausgedrückt werden, wenn die Coëfficienten des $\cos kt$ für beide Strahlen dasselbe Vorzeichen haben, das ist, wenn der Einfallswinkel *gröfser* als der Polarisationswinkel ist. Nehmen wir aber Δ' und Δ immer im ersten positiven oder negativen Quadranten, so können wir ein beliebiges Multiplum von 2π hinzufügen und also die Verzögerung durch $\Delta'-\Delta+2p\pi$ ausdrücken, worin p eine ganze Zahl ist.

Ist nun Δ' für diesen Einfallswinkel *positiv*, so wird es wenn der Einfallswinkel kleiner wird, wachsen und die Phasenverzögerung wird nun, wenn der Einfallswinkel kleiner als der Polarisationswinkel geworden ist und Δ' im ersten Quadranten genommen wird, durch $\Delta'-\Delta+(2p+1)\pi$ ausgedrückt werden.

Ist dagegen Δ' *negativ* für einen Einfallswinkel, der gröfser ist als der Polarisationswinkel, so wird die Phasenverzögerung $\Delta'-\Delta+(2p-1)\pi$ werden, wenn der Einfallswinkel kleiner als der Polarisationswinkel geworden ist. Diese Resultate stimmen mit den von Jamin gefundenen überein. Im ersten Falle setzt Jamin $p=-1$, wodurch die Phasenverzögerung

$$\Delta'-\Delta-2\pi \text{ für } \alpha+\beta>\frac{\pi}{2},$$

$$\Delta'-\Delta-\pi \quad \text{ für } \alpha+\beta<\frac{\pi}{2}$$

wird, und die Körper, für welche dieses gilt, nennt er »Körper mit *negativer* Reflexion.«

In dem zweiten Falle (Δ' negativ für $\alpha+\beta>\frac{\pi}{2}$) setzt er $p=1$, und die Phasenverzögerung dieser Körper, die er »Körper mit *positiver* Reflexion« nennt, wird dann

$$\Delta'-\Delta+2\pi \text{ für } \alpha+\beta>\frac{\pi}{2},$$

$$\Delta'-\Delta+\pi \quad \text{für } \alpha+\beta<\frac{\pi}{2}.$$

Ferner hat Jamin gefunden, dafs die meisten Körper, für welche das Brechungsverhältnifs kleiner als eine gewisse Gröfse (ungefähr 1,46) ist, negative Reflexion haben, während diejenigen, deren Brechungsverhältnifs gröfser ist, positive Reflexion haben. Die Gränze zwischen diesen bilden Körper, deren Phasenunterschied beim Polarisationswinkel plötzlich von 0 zu π übergeht. Diese merkwürdige Verbindung zwischen Phasenunterschied und Brechungsverhältnifs läfst sich nicht aus der Cauchy'schen Theorie voraussehen, dagegen werden wir aus dieser Theorie auch dieses Resultat ableiten können.

Es sey ϱ der Abstand der ersten intermediären Schicht von derjenigen, wo der Brechungswinkel x ist, und $d\varrho$ der Abstand dieser letzteren von der consecutiven mit dem Brechungswinkel $x+dx$. Man wird dann ohne Schwierigkeit finden, dafs, wenn eine Welle an diesen zwei consecutiven Schichten reflectirt wird, der Wegunterschied der beiden reflectirten Wellen gleich $2\,d\varrho\cos x$ seyn wird.

Ist ferner l die Wellenlänge des Lichts im ersten Mittel, und also $l\frac{\sin x}{\sin\alpha}$ die Wellenlänge in der betrachteten Schicht, so entspricht diesem Wegunterschied der Phasenunterschied

$$\frac{2\pi\sin\alpha}{l\sin x}\,.\,2\,d\varrho\cos x=\frac{d\delta}{dx}\,dx.$$

Anstatt x können wir als neue Variable das Quadrat des Brechungsverhältnisses einführen. Wird diese Variable v genannt, so hat man

$$v=\frac{\sin^2\alpha}{\sin^2 x}.$$

Die Gränzen der Variablen ϱ und v sind, für $x=d$, 0 und 1, und für $x=\beta$ seyen sie durch ϱ_1 und v_1 bezeichnet, worin also ϱ_1 die Dicke aller intermediären Schichten ist, und v_1 das Quadrat des beobachteten Brechungsverhältnisses.

Man substituire nun die neuen Werthe von $\frac{\delta d}{dx}$ und x in (16) und (17), integrire theilweise, und man wird dann erhalten

$$\operatorname{tg} \Delta = \frac{4\pi}{l} \cdot \frac{\cos\alpha}{v_1 - 1} \int_1^{v_1} \varrho\, dv \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (18)$$

$$\operatorname{tg} \Delta' = \frac{4\pi}{l} \cdot \frac{v_1^2}{v_1 \cos^2\alpha - \cos^2\beta} \int_1^{v_1} \varrho \left[\frac{\cos^2\beta}{v_1^2} - \frac{\sin^2\beta}{v^2}\right] dv \quad (19).$$

Hieraus ist ersichtlich, dafs $\operatorname{tg}\Delta$ immer positiv ist, wogegen $\operatorname{tg}\Delta'$ sowohl positiv als negativ seyn kann. In einem besonderen Falle wird Δ' plötzlich beim Polarisationswinkel von 0 in $\pm\pi$ übergehen, wenn nämlich für diesen Winkel

$$\int_1^{v_1} \varrho \left[\frac{\cos^2\beta}{v_1^2} - \frac{\sin^2\beta}{v^2}\right] dv = 0$$

ist, oder, da hier $\frac{\cos^2\beta}{\sin^2\beta} = v_1$,

$$\int_1^{v_1} \varrho \left[1 - \frac{v_1}{v^2}\right] dv = 0.$$

Da dieses Integral sowohl positive als negative Elemente einschliefst, ist es einleuchtend, dafs diese Gleichung für einen gewissen Werth von v_1 möglich ist. Wird nun angenommen, dafs für die verschiedenen Körper ϱ in der Regel nur annäherungsweise dieselbe Function von v sey, so wird dieses Integral, wenn v_1 um die positive Gröfse dv_1 wächst, den Zuwachs

$$\left[\varrho_1 \left(1 - \frac{1}{v_1}\right) - \int_1^{v_1} \varrho \frac{dv}{v^2}\right] dv_1 .$$

erhalten, und dieser ist kleiner als

$$\left[\varrho_1\left(1-\frac{1}{v_1}\right)-\varrho_1\int\limits_1^{v_1}\frac{dv}{v^2}\right]dv_1=0.$$

Also ist dieser Zuwachs *positiv*, und man ersieht, daſs das bestimmte Integral in (19), wenn v_1 einen gewissen Werth übersteigt, positiv wird, folglich Δ' *negativ* für $v_1\cos^2\alpha-\cos^2\beta<0$ oder für $\alpha+\beta>\frac{\pi}{2}$, wenn das Licht, wie in den Jamin'schen Versuchen, in einen stärker brechenden Körper übergeht ($\alpha>\beta$). Wir haben aber oben gesehen, daſs dieser Fall den Körpern mit *positiver* Reflexion entspricht.

Die Rechnung zeigt also, wie die Versuche, daſs die positive Reflexion bei den Körpern eintritt, die ein gröſseres Brechungsverhältniſs, die negative bei denen, die ein kleineres Brechungsverhältniſs haben, während der Phasenunterschied bei den Körpern, die auf der Gränze zwischen diesen stehen, plötzlich von 0 in $\pm\pi$ übergeht.

Die Intensität des senkrecht gegen die Einfallsebene polarisirten reflectirten Strahls ist nach (17)

$$A^2\frac{\operatorname{tg}^2(\alpha-\beta)}{\operatorname{tg}^2(\alpha+\beta)}(1+\operatorname{tg}^2\Delta'),$$

und die Intensität des in der Einfallsebene polarisirten reflectirten Strahls ist nach (16)

$$A^2\frac{\sin^2(\alpha-\beta)}{\sin^2(\alpha+\beta)}(1+\operatorname{tg}^2\Delta).$$

Wird das Verhältniſs dieser beiden Intensitäten durch k^2 ausgedrückt, so erhält man

$$k=\frac{\cos(\alpha+\beta)}{\cos(\alpha-\beta)}\,\frac{\cos\Delta}{\cos\Delta'}\quad.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\quad(20).$$

Dieses Resultat stimmt mit dem von Cauchy erhaltenen überein.

Da Jamin durch seine Versuche auch diese Gröſse direct bestimmt hat, so ist es möglich aus seinen Versuchen, nämlich aus k, dem Haupteinfallswinkel und dem Brechungsverhältnisse, den Werth von Δ abzuleiten, folglich auch

nach (18) den Werth von $\int_1^{v_1} \varrho\, dv$. Wird nun angenommen, dafs ϱ durch $\varrho_1 \frac{v-1}{v_1-1}$ näherungsweise bestimmt sey, so wird man die Dicke der intermediären Schichten aus den Versuchen ableiten können.

Hierdurch hat man eine neue Controle für die Theorie, indem diese fordert, dafs diese Dicke eine kleine und positive Gröfse sey. Die Berechnung der Jamin'schen Versuche zeigt nun an, dafs dieses wirklich der Fall ist, obgleich man, wie zu erwarten war, keine grofse Genauigkeit in der Bestimmung dieser Gröfse auf diesem Wege erreichen kann. Ich habe so die Dicke der Schichten für die verschiedenen untersuchten Körper ungefähr zwischen $\frac{1}{10}$ und $\frac{1}{100}$ einer Wellenlänge liegend gefunden.

Es ergiebt sich also als Resultat dieser Untersuchung, dafs sich die Jamin'schen Versuche vollständig erklären lassen durch die blofse Annahme einer äufserst geringen Dicke der intermediären Schichten, in welchen eine allmähliche Aenderung des Brechungsverhältnisses stattfindet, eine Annahme, die man offenbar mit gröfserem Rechte machen, als unterlassen darf.

Copenhagen den 28. Juni 1860.

X. *Bemerkung über den Ausflufs der Gase aus kleinen Oeffnungen in dünner Wand;* *vom Professor Dr. Segnitz in Eldena.*

Gegen die Ableitung der den Ausflufs der Gase aus kleinen Oeffnungen in dünner Wand betreffenden Formel, welche man in den Lehrbüchern der Mechanik gewöhnlich angeführt findet, läfst sich, insofern eben nur eine annähernde Richtigkeit derselben behauptet wird, nicht wohl ein gegründeter Einwand erheben; gleichwohl scheint dieselbe in ihrer ursprünglichen Gestalt nicht einmal eine irgend brauchbare Annäherung zu gewähren; auch durch Einführung eines constanten, sogenannten Ausflufscoëfficienten gelingt es nicht, eine befriedigende Uebereinstimmung mit der Erfahrung herzustellen, und in einem Falle führt sie, in der bisher üblichen Weise gedeutet, geradezu auf eine Ungereimtheit.

Es sey eine beliebige Gasart im comprimirten Zustande von einem hinreichend geräumigen Gefäfse eingeschlossen, und unter constantem Drucke durch eine Oeffnung der gedachten Art nach aufsen strömend; bezeichnen wir dabei durch

p_0 den auf die Flächeneinheit reducirten Druck in dem innern Raume des Gefäfses, wo das Gas noch keine merkliche Bewegung zeigt, also jedenfalls abgesehen von der unmittelbaren Nachbarschaft der Ausflufsöffnung;

p den Druck in dieser Oeffnung selbst:

w den Flächeninhalt derselben;

H eine von der Natur der dem Versuche unterworfenen Gasart und ihrer jedesmaligen Temperatur abhängige Constante, und wie gewöhnlich durch

g die Beschleunigung der Schwere,

so finden wir leicht, unter Zugrundelegung der als sehr klein vorausgesetzten Anfangsgeschwindigkeiten, sowie der ver-

hältnifsmäfsig geringen Beschleunigung, welche einem mit der Ausflufsbewegung etwa verbundenen Falle entspricht, die Ausflufsgeschwindigkeit

$$u = \sqrt{2gH\log\text{nat}\frac{p_0}{p}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (I)$$

und das unter dem inneren Druck p_0 gemessene Volumen der in der Zeiteinheit ausfliefsenden Gasmenge

$$v = w\frac{p}{p_0}\sqrt{2gH\log\text{nat}\frac{p_0}{p}} \quad . \; . \; . \; . \quad (II).$$

Bezieht man obiges u auf ein unendlich kleines Element der Ausflufsöffnung und läfst jede Beschränkung hinsichtlich der Richtung der Ausflufsgeschwindigkeit fallen, so ist zur Herleitung des Ausdruckes auf der rechten Seite der Gleichung (I) die ohnediefs nicht wohl haltbare Hypothese der parallelen Schichten nicht gerade erforderlich; aber allerdings folgt hieraus der angegebene Werth von v nur unter der Voraussetzung, dafs Druck und Geschwindigkeit in der Ausflufsöffnung für alle Theile der letzteren wenigstens nahezu gleich, und die Richtung der Ausflufsbewegung überall beinahe senkrecht auf der Ebene dieser Oeffnung sey.

Nimmt man wie gewöhnlich an, dafs der Druck (p) in der Ausflufsöffnung dem aufserhalb des Gefäfses herrschenden Drucke gleichkomme, so ergiebt sich für ein in den leeren Raum einströmendes Gas (oder $p = 0$) nach Gleichung (I) eine unendlich grofse Geschwindigkeit; die in der Zeiteinheit aus- und beziehentlich einströmende Gasmenge erscheint dann zunächst unter der unbestimmten Form

$$v = 0 \, . \, \infty \, ;$$

mit Hülfe des bekannten analytischen Verfahrens findet man jedoch, dafs dieselbe unter obigen Voraussetzungen in der That gleich Null werden würde. Denken wir uns also nebeneinander zwei ringsverschlossene Räume, den einen leer, den andern mit einem Gase angefüllt, und zwischen beiden durch eine kleine Oeffnung eine Communication hergestellt, so würde der erstere defsungeachtet fortwäh-

rend leer bleiben — eine völlig unzulässige, aber, wenn man die Vordersätze gelten läſst, nothwendige Folgerung aus Gleichung (II). Dieses Paradoxon läſst sich auch nicht, wenigstens nicht unter allen Umständen, durch Herbeiziehung der bei Ableitung der obigen Formeln vernachlässigten Gröſsen beseitigen; denn man kann es immer so einrichten, daſs die Anfangsgeschwindigkeit in aller Strenge verschwindet, und die Ausfluſsöffnung kann ja in dem höchsten Punkte desjenigen Gefäſses angebracht werden, welches das Gas enthält, so daſs die Beschleunigung durch die Schwere ganz wegfällt.

Dieses im höchsten Grade auffallende Resultat sowohl, als auch überhaupt der Mangel an Uebereinstimmung zwischen der Rechnung und Erfahrung, welcher bei Anwendung der gewöhnlichen Formel hervortritt, sind bereits vielfach bemerkt worden. Reech [1]) sucht den Grund davon in der Vernachlässigung des Einflusses, welchen die Wärme bei dieser Erscheinung ausübt. Zu einer vollkommen strengen Lösung des fraglichen Problems wird gewiſs auch die Beachtung der dabei eintretenden Temperaturveränderungen erfordert; die angedeutete Differenz scheint sich jedoch nicht auf solche Weise entfernen zu lassen. Indem sich das ausströmende Gas ausdehnt, erleidet es eine Temperaturerniedrigung; man sollte daher nach dem Princip der Erhaltung der lebendigen Kräfte vielmehr vermuthen, daſs die verschwundene Wärme in Gestalt einer beschleunigten fortschreitenden Bewegung auftreten würde, während unsere Formel entschieden eine zu groſse Ausfluſsgeschwindigkeit angiebt.

Meiner Ansicht nach liegt der gerügte Fehler hauptsächlich in der willkürlichen Annahme, daſs der Druck in der Ausfluſsöffnung dem äuſseren Drucke genau gleich komme. Diese Hypothese ist nicht nur *a priori* ziemlich unwahrscheinlich, sondern auch bereits auf experimentellem Wege widerlegt.

1) *Théorie générale des effets dynamiques de la chaleur*, *par M. F. Reech, ingénieur de la marine*; Paris 1854 p. 126—132.

Die HH. v. **Saint-Venant** und **Wantzel** fanden bei Gelegenheit ihrer vor mehr als zwanzig Jahren angestellten Versuche, dafs der fragliche Druck stets kleiner als der innere (*pression d'amont*) und gröfser als der äufsere (*pression d'aval*) war; sie suchten die erhaltenen Beobachtungsresultate durch empirische Formeln darzustellen, unter welchen die unserem Falle entsprechende, unter Beibehaltung der vorstehens gewählten Bezeichnungen, und wenn wir noch den äufseren Druck gleich p_1, die jedesmalige Temperatur aber in Graden der hunderttheiligen Scala gleich ϑ setzen, wie folgt lautet:

$$v = w \, . \, 395 \, . \, 0{,}61 \sqrt{1 + 0{,}004\,\vartheta} \; \frac{\sqrt{1 - \frac{p_1}{p_0}}}{1 + 0{,}58\left(1 - \frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{3}{2}}} \quad . \quad \text{(III)},$$

oder auch, da nach unserer Bezeichnung für atmosphärische Luft, mit welcher dergleichen Versuche gewöhnlich angestellt werden, und Metermaafs

$$H = 7954\,(1 + 0{,}004\,\vartheta) \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{(IV)}$$

mithin

$$\sqrt{2gH} = 395 \sqrt{1 + 0{,}004\,\vartheta}$$

$$v = \frac{0{,}61 \sqrt{1 - \frac{p_1}{p_0}}}{1 + 0{,}58\left(1 - \frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{3}{2}}} \, . \, w \sqrt{2gH} \quad . \; . \; . \quad \text{(V)}.$$

Für $p_1 = 0$ oder ein in den leeren Raum einströmendes Gas ergiebt sich hieraus nicht mehr $v = 0$, sondern

$$v = 0{,}38607 \, . \, w \sqrt{2gH}$$

So lange der äufsere Druck (p_1) $\frac{4}{10}$ des inneren (p_0) nicht überstieg, blieb sich diese Ausflufsmenge ziemlich gleich; erst von da ab trat mit zunehmendem äufserem oder abnehmendem innerem Drucke eine merkliche Verminderung der Ausflufsmenge ein [1]).

Denken wir uns wieder zwei geräumige Gefäfse, von denen jedoch diefsmal keines leer zu seyn braucht, sondern

1) *Man sehe: Comptes rendus, T. VIII p. 294 et suiv.*

beide mit derselben Gasart, aber in verschiedenen Graden der Compression angefüllt, und eine kleine kreisförmige Oeffnung in der dünnen trennenden Wand angebracht, *so ist es gewifs die am natürlichsten sich darbietende Hypothese, anzunehmen, dafs in der beide Gefäfse verbindenden Oeffnung ein Druck entstehe, gleich dem arithmetischen Mittel aus den in beiden Gefäfsen herrschenden Drucken, oder in Zeichen, dafs*

$$p = \frac{p_0 + p_1}{2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (\text{VI}).$$

Führen wir diesen Werth in die Gleichungen (I) und (II) ein, so verwandeln sie sich in

$$u = \sqrt{2gH \log\text{nat} \frac{2p_0}{p_0 + p_1}} \quad . \quad . \quad . \quad (\text{VII})$$

und

$$v = w \frac{p_0 + p_1}{2p} \sqrt{2gH \log\text{nat} \frac{2p_0}{p_0 + p_1}} \quad . \quad (\text{VIII}).$$

Setzen wir jetzt den äufseren Druck $p_1 = 0$, so erhalten wir weder $u = \infty$, noch $v = 0$, sondern:

$$u = \sqrt{2gH \log \text{nat} 2} = 0{,}83255 \sqrt{2gH}$$

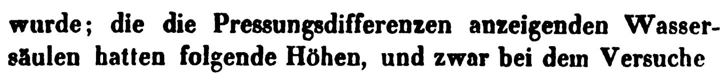
und

$$v = \tfrac{1}{2} w \sqrt{2gH \log \text{nat} 2} = 0{,}41627 w \sqrt{2gH}.$$

Durch die vorgeschlagene Modification der Formeln für Ausflufs-Geschwindigkeit und Menge wird aber nicht nur jene offenbare Ungereimtheit vermieden, sondern man erhält auch — so mufs ich wenigstens nach den mir bisher bekannt gewordenen Beobachtungsresultaten schliefsen — *und zwar ohne weitere Hinzufügung eines sogenannten Ausflufscoëfficienten,* Rechnungsresultate, welche mit der Erfahrung schon ziemlich gut übereinstimmen.

In Weisbach's *Experimental-Hydraulik* werden [1]) einige hierher gehörige Versuche mitgetheilt, wo die mittlere Temperatur 17,5° C. betrug, und der äufsere atmosphärische Druck durch eine Wassersäule von 9,879 Meter gemessen

1) S. 184 bis 188.



wurde; die die Pressungsdifferenzen anzeigenden Wassersäulen hatten folgende Höhen, und zwar bei dem Versuche

No. 1 mit einer Dauer $t_1 = 55\frac{2}{3}$ Sekunden: 0,130 Meter
» 2 » » » $t_2 = 40\frac{1}{3}$ » 0,251 »
» 3 » » » $t_3 = 31\frac{3}{4}$ » 0,427 »

Alle drei Versuche wurden beendet, sobald die ausgeströmte, unter dem inneren Druck gemessene Luftmenge

$$vt = 0{,}02207 \text{ Cubikmeter}$$

betrug; die Ausflufsöffnung endlich hielt:

$$w = 0{,}000012566 \text{ Quadratmeter.}$$

Bezeichnen wir das Gewicht eines Kubikmeters Wasser durch q, so war der äufsere Druck auf dem Quadratmeter

$$p_1 = 9{,}879\, q.$$

Dagegen war bei dem Versuche

No. 1 der innere Druck $p_0 = 10{,}009\, q$
» 2 » » » $p_0 = 10{,}130\, q$
» 3 » » » $p_0 = 10{,}306\, q$.

Mit diesen Unterlagen berechnet sich nach Formel (VIII) die Ausflufsmenge:

$$v_1 t_1 = 0{,}022923 \text{ Kubikmeter}$$
$$v_2 t_2 = 0{,}022837 \quad »$$
$$v_3 t_3 = 0{,}023099 \quad »$$

während die wirklich ausgeströmte Gasmenge, wie gesagt, 0,02207 Cubikmeter betrug.

Der von Hrn. Prof. Weisbach benutzte Apparat gestattete nur kleine Pressungsdifferenzen in Anwendung zu bringen; es bleibt daher immer noch fraglich, ob sich auch für gröfsere Differenzen dieser Art eine gleich befriedigende Uebereinstimmung zwischen dem Ergebnifs unserer Formel und des Experimentes herausstellen werde. Bei den früher erwähnten Versuchen von Saint-Venant und Wantzel kamen die verschiedensten Pressungsdifferenzen vor, und wenn die genannten Experimentatoren fanden, dafs sich die Ausflufsmengen zwischen den Gränzen von $p_1 = 0$ bis $p_1 = 0{,}4\, p_0$ ziemlich gleich blieben, so zeigen die nach Gleichung (VIII) berechneten Volumina nicht nur einen ähnlichen Gang, sondern weichen auch in ihren absoluten Wer-

then nicht bedeutend von der empirischen Formel (V) ab, wie aus folgender tabellarischer Zusammenstellung zu ersehen ist.

Numerischer Werth des Verhältnisses $\frac{p_1}{p_0}$	Coëfficienten von $w \cdot \sqrt{2gH}$ in dem Ausdruck für die Ausflufsmenge v, berechnet nach Formel (V)	nach Formel (VIII)
0,4	0,37218	0,41805
0,21306	0,38518	0,42888
0,09421	0,38703	0,42488
0	0,38607	0,41627

Die beiden eingeschalteten Werthe beziehen sich auf die Maxima der Ausflufsmenge nach der einen und der anderen Formel. Ein solches Maximum liefert nämlich Formel (V) für

$$\frac{p_1}{p_0} = 1 - \left(\frac{50}{58}\right)^{\frac{2}{3}} = 0{,}09421$$

und Formel (VIII) für

$$\frac{p_1}{p_0} = 2e^{-\frac{1}{2}} - 1 = 0{,}21306$$

wo e die Basis der natürlichen Logarithmen bedeuten soll.

Es scheint aus den vorstehenden Zahlenangaben hervorzugehen, dafs sich die weiter oben ausgesprochene Hypothese hinsichtlich des Druckes in der Ausflufsöffnung nicht weit von der Wahrheit entfernen könne; die angeregte Frage dürfte daher wohl einige Aufmerksamkeit von Seiten derjenigen Herren Physiker verdienen, welche sich in der Lage befinden, dieselbe auf experimentellem Wege zur Erledigung zu bringen.

Was die *tropfbaren Flüssigkeiten* anlangt, so treten zwar hier keinenfalls so enorme Differenzen zwischen der Rechnung und Erfahrung auf, wie die Eingangs erwähnten; auch besitzen wir in dieser Beziehung so schöne Beobachtungen, dafs dem practischen Bedürfnisse der Hydrotechniker wohl ziemlich vollständig Genüge geschehen ist, vom Standpunkte *der Theorie* aber wäre eine vollständige Aufklärung der

immerhin bedeutenden Abweichung der wirklichen Ausflufsmenge von den nach der Torricelli'schen Formel berechneten, gewifs sehr wünschenswerth. Ich glaube, dafs diese Abweichung auf eine ganz analoge Weise, wie bei den elastischen Flüssigkeiten zu erklären ist, und behalte mir vor, später darauf zurückzukommen.

Eldena, den 27. September 1860.

IX. *Ueber eine neue Beziehung der Retina zu den Bewegungen der Iris; von F. Zöllner.*

§. 1.

Betrachtet man bei verschieden starker Beleuchtung beider Augen die durch Verstellen der Augenaxen erzeugten Doppelbilder eines Streifen weifsen Papiers, so erscheint das dem stärker beleuchteten Auge zugehörige Bild bläulich und dunkler, das dem beschatteten Auge zugehörige Bild dagegen röthlich und heller als das andere. Dieser Unterschied wächst bis zur Ueberraschung mit der Erleuchtungsdifferenz beider Augen und der Dauer der Betrachtung.

Am einfachsten und sichersten gelingt dieser Versuch auf folgende Weise. Man stelle sich möglichst nah an ein Fenster, so dafs man letzteres entweder zur Rechten oder zur Linken hat, und lasse durch seitliches Neigen des Kopfes nach der dem Fenster abgewandten Seite möglichst viel Licht in das eine Auge fallen. Um das andere so viel wie möglich zu beschatten, kann man die Handfläche senkrecht zur Ebene des Gesichtes zwischen beide Augen bringen, oder, was noch besser ist, eine kleine, etwa 11 Ctm. lange Pappröhre vor dieses Auge setzen. Erzeugt man nun mit Berücksichtigung dieser Umstände durch Verstellen der Augen-

axen (Schielen) Doppelbilder von einem Streifen weifsen Papiers, so tritt die besagte Erscheinung sogleich sehr deutlich hervor und erreicht nach einer Betrachtung von etwa 2 bis 3 Minuten einen solchen Grad, dafs man zwei verschiedene Streifen von blau und roth gefärbtem Briefpapier zu sehen glaubt.

Der Eintritt des Maximums dieser Erscheinung wird aufserdem sehr beschleunigt, wenn man in der beschriebenen Stellung kurze Zeit die Augen schliefst, wobei wegen der Transparenz der Lider die Erleuchtungsdifferenz immer noch in demselben Sinne wirkt. Man kann diesen Versuch beliebig modificiren, wenn man an Stelle des weifsen Papierstreifen einen solchen von gefärbtem Briefpapier anwendet. Die wahrgenommenen Farbendifferenzen bestehen alsdann dem Anscheine nach aus den Mischfarben, welche aus der Farbe des Papiers und den oben beim weifsen Papierstreifen wahrgenommenen subjectiven Färbungen zusammengesetzt sind. Am auffallendsten wird der Farbenunterschied bei Anwendung von blauem Briefpapier.

Um die beschriebenen Erscheinungen auch denjenigen Personen zu zeigen, welchen es aus Mangel an Uebung nicht gelingt, in der oben angedeuteten Weise Doppelbilder herzustellen, kann man das folgende Verfahren anwenden.

Man halte dicht vor jedes Auge eine etwa 15 bis 20 Ctm. lange, ovale Papprühre, deren Oeffnung sich möglichst vollkommen den Wandungen der Augenhöhle anpafst. Betrachtet man nun mit Hülfe dieser Röhren einen Bogen weifsen Papiers, so kann man durch entsprechendes Neigen der beiden Röhren die durch ihre Oeffnungen abgegränzten elliptischen Bilder nebeneinander bringen und sie in Bezug auf Intensität und Farbe mit einander vergleichen. Befinden sich beide Augen unter gleichen Umständen, so werden bei normal organisirten Augen keine Unterschiede der elliptischen Bilder stattfinden. Beschattet man dagegen das eine Auge durch Vorsetzen einer Röhre, während das andere durch die in einige Entfernung gerückte Röhre das betreffende Bild betrachtet, so tritt sogleich der oben er-

wähnte Farben- und Intensitätsunterschied deutlich hervor. Auch hierbei stellt man sich am besten seitlich von einem Fenster, so dafs das eine Auge möglichst stark beleuchtet wird.

§. 2.

Die Ursache der beschriebenen Erscheinungen kann entweder im dioptrischen Apparat des Auges oder in den empfindenden Elementen der Retina gesucht werden, d. h. die Erklärung kann entweder eine *physikalische* oder *physiologische* seyn. Was nun den Umstand betrifft, dafs das dem stärker beleuchteten Auge angehörige Bild lichtschwächer als das andere erscheint, so liegt der Grund hiervon zunächst in der geringeren Pupillenapertur dieses Auges. Denn obgleich auch das nicht afficirte Auge stets eine mit dem afficirten übereinstimmende Irisbewegung zeigt, so ist dieselbe doch stets bei dem letzteren eine gröfsere [1]).

Aufserdem scheint hierbei aber auch noch ein rein physiologischer Umstand mitzuwirken. Vergegenwärtigen wir uns nämlich die Anordnung der Bilder auf der Retina des beleuchteten Auges, so ist ein grofser Theil der ersteren durch das seitlich einfallende Licht erhellt, während dicht daneben, auf dem beschatteten Theile, das Bild des Papierstreifen liegt. Nach den bekannten Thatsachen über die Contrastwirkungen [2]) scheint nun zwischen den empfindenden Elementen der Netzhaut eine derartige Beziehung zu bestehen, dafs die Reizbarkeit solcher Theile derselben geringer wird, welche sich in der Nähe von stark beleuchteten befinden.

Bei den unten ausführlich zu besprechenden Versuchen mit künstlich erweiterten Pupillen werden wir ebenfalls

1) Plempii Ophtalmographia I. c. 2 — Porterfield, *On the eye* Bd. I, S 112. — Bei Eulen soll nach Petit das nicht beleuchtete Auge sich nicht verengen, wenn Licht auf das andere fällt, was auch Blumenbach bestätigt. Vergl. Comm. Gott. Bd. VII, S. 53 — Budge, Ueber die Bewegung der Iris, Braunschweig 1855, S. 172.

2) *M. E. Chevreul, De la loi du contraste simultané des couleurs, et de ses applications*, Paris 1839, S. 9.

einige Erscheinungen kennen lernen, welche zu Gunsten einer solchen Beziehung sprechen (Vergl. §. 4 Vers. 6).

Abgesehen von den Farbendifferenzen ist daher die Ursache des wahrgenommenen Intensitätsunterschiedes eben sowohl physikalischer als physiologischer Natur.

§. 3.

Dafs die beobachteten Farbenunterschiede keine physikalische Erklärung zulassen, d. h. nicht rein optisch durch eine Durchmesserverschiedenheit der einfallenden Strahlenbündel erklärt werden können, läfst sich einfach durch folgende Versuche beweisen.

1) Man halte bei dem Verstellen der Augenaxen vor das beschattete Auge ein Kartenblatt mit einer feinen Oeffnung, so dafs man hierdurch das eine Bild erblickt; die Farbe desselben wird dadurch nicht nur nicht im Sinne der kleineren Pupille verändert, sondern erhält noch einen weit gröfseren Stich ins Rothe: offenbar wegen der durch das Vorhalten des Kartenblattes erzeugten vollkommneren Beschattung.

2) Wird die Pupille des einen Auges durch Anwendung von Atropin erweitert, so ist es trotz des hierdurch bewirkten, sehr bedeutenden Unterschiedes der Oeffnungen möglich, durch Beleuchtung dieses Auges auf demselben blau zu sehen.

Nach diesen beiden Versuchen ist also die Ursache der besagten Farbendifferenz allein auf physiologischem Gebiete zu suchen. Hier sind nun zunächst folgende drei Erklärungen denkbar:

I. Nach den Beobachtungen und Untersuchungen von Purkinje [1]), Dove [2]) und Helmholtz [3]) ist die Empfindungsstärke für verschiedenartiges Licht eine verschiedene Function der Lichtstärke [4]). Hieraus folgt, dafs bei stär-

1) Zur Physiologie der Sinne Bd. II, S. 109.

2) Ueber den Einflufs einer weifsen Beleuchtung auf die relative Intensität verschiedener Farben. Monatsberichte der Berl. Acad. 1852. S. 69 bis 78.

3) Pogg. Ann. Bd. XCIV, S. 18 bis 21.

4) Physiologische Optik S. 317.

kerer Beleuchtung eines weifsen Papierstreifen die rothen, bei schwächerer Beleuchtung dagegen die blauen Strahlen überwiegen müssen.

Dafs wir diese Farbenunterschiede für gewöhnlich nicht wahrnehmen, erklärt sich Helmholtz auf folgende Weise. Er sagt: (l. c. S. 319)

»Dafs die Mischfarben dem Auge bei verschiedener Lichtstärke ziemlich unverändert erscheinen, während doch das Verhältnifs der Stärke, mit der die gemischten Farben auf den Sehnervenapparat wirken, sich wesentlich verändert, scheint mir daraus erklärt zu seyn, dafs das Sonnenlicht, welches wir bei Tage als das normale Weifs betrachten, selbst bei verschiedener Lichtstärke in ähnlicher Weise seine Farbe ändern mufs, wie die anderen weifsen oder weifslichen Farbenmischungen, mit denen wir es vergleichen. Eine Farbenmischung, welche eben so aussieht, wie das bis zu demselben Grade der Helligkeit abgeschwächte Sonnenlicht, ist für uns weifs. Wenn also auch in der betreffenden Farbenmischung bei schwachem Lichte der Eindruck des Blauen überwiegender ist, als bei starkem Lichte, so erscheint sie doch nicht bläulichweifs, weil in dem ebenso weit abgeschwächten Sonnenlichte der Eindruck des Blau ungefähr in demselben Maafse überwiegen mufs.« (Einen directen Beweis für die Richtigkeit der hierin ausgesprochenen Vermuthung habe ich oben in §. 5 gegeben.)

Bei den beschriebenen Versuchen sind jedoch die Umstände zur Beobachtung jenes Farbenunterschiedes bei weitem günstiger: man sieht zwei Bilder eines weifsen Streifen Papiers nebeneinander, von denen das dem beleuchteten Auge angehörige Bild dunkler und zugleich bläulich erscheint, also ganz entsprechend dem zu Grunde gelegten Erklärungsprincipe.

II. Gemäfs dem in §. 2 über die Contrastwirkungen Gesagten könnte man die dort als wahrscheinlich vorausgesetzte Beziehung der einzelnen Netzhautelemente dergestalt modificiren, dafs unter den dort angegebenen Umstän-

den nicht eine für alle Farben gleichmäfsige Schwächung der Reizbarkeit einträte, sondern dafs, um im Sinne der Young'schen Hypothese [1]) zu reden, vorzugsweise die Reizbarkeit der roth-empfindenden Nervenfasern abnehme und hierdurch das dem beleuchteten Auge angehörige Bild blau erscheint.

Das Roth des anderen Bildes müfste man alsdann entweder durch Contrastwirkung erklären oder durch die Annahme einer solchen Beziehung zwischen den lichtempfindenden Elementen beider Netzhäute, dafs, wenn in der einen die Reizbarkeit der rothempfindenden Elemente geschwächt, dieselbe in der anderen gesteigert wird, so dafs sich hier in Bezug auf die Qualität des wahrgenommenen Lichtes eine ähnliche Tendenz zur Compensation vorfände, wie dieselbe in Bezug auf Quantität des einfallenden Lichtes durch die gleichzeitige Bewegung der Iris beider Augen bedingt ist [2]).

III. Der Weg, auf welchem durch Reizung des *nervus opticus* mit Hülfe des *musculus sphincter* die Pupillenverengerung stattfindet, ist ein wohlbekannter. »Es ist eine Reflexaction, ausgeführt durch die Erregung von excitirenden Fasern im *nervus opticus*, durch die Vierhügel, als Centralorgan, durch den *nervus oculomotorius* als motorischen Nerven [3]).« Die Erweiterung der Pupille wird mit Hülfe des *musculus dilatator* durch motorische Fasern im *nervus sympathicus* vermittelt [4]).

Mit Berücksichtigung dieser Thatsachen befinden sich nun bei den in Rede stehenden Erscheinungen beide Augen stets unter entgegengesetzten Zuständen der Reizung. In dem erleuchteten Auge werden die Nerven des *musculus*

1) Th. Young, *Lectures on natural philosophy*. London 1807. Helmholtz, physiol. Optik S. 291.

2) Vgl. Dubrunfaut, *Gazette medicale de Paris* 1856, *Janvier*. — Ludwig, Physiologie 2. Aufl. Bd. I, S. 280.

3) Budge, Ueber die Bewegung der Iris S. 92.

4) Ebendaselbst S. 160.

sphincter, in dem beschatteten die des *musculus dilatator* überwiegend gereizt [1]).

Es liegt daher der Gedanke nahe, zwischen diesen, stets sich begleitenden Erscheinungen einen Causalnexus vorauszusetzen, so zwar, daſs bei einer Reizung des *nervus oculomotorius* (Contraction der Pupille) die Empfänglichkeit der Netzhaut für blaue Strahlen, bei einer Reizung des *nervus sympathicus* (Dilatation der Pupille) die Empfänglichkeit für rothe Strahlen zunimmt. Da die Reizung dieser Nerven im normalen Zustande von den angedeuteten Veränderungen der Pupillenapertur begleitet ist, so läſst sich der vorausgesetzte Zusammenhang auch als eine Beziehung der Retina zu den Bewegungen der Iris ausdrücken, obgleich diese Bewegungen an sich nach der bisherigen Darstellung als rein accessorische Erscheinungen zu betrachten sind.

1) Ohne auf die Argumente Budge's näher einzugehen, durch welche derselbe den »Trieb im Dunkeln etwas zu sehen« als den eigentlichen Reiz für die Erweiterung der Pupille betrachtet wissen will, wird es in Bezug auf die vorliegenden Fragen nicht uninteressant seyn, folgende Stellen aus der mehrfach citirten Schrift des genannten Forschers hervorzuheben. Es heiſst dort: (S. 160) »Wer aber auf sich selbst . . . achtet, der wird sich überzeugen, daſs im Dunkeln der Trieb, etwas zu sehen, erwacht und gröſser und gröſser wird, und mit demselben steigert sich das Sehvermögen. Er wird daher auch als die Erregung zu betrachten seyn, durch welche die Centraltheile des *nervus sympathicus* in Thätigkeit versetzt werden.«

Ferner S. 163: »Unser hiesiger Physiker und Lehrer an der Universität, (Bonn) Hr. Beer, hat an sich die Beobachtung gemacht, daſs er die Pupille willkürlich eng oder weit machen kann; wovon ich mich in der That überzeugte. Bei demselben Lichte vermag er die Pupille nach Geheiſs, wie gesagt, zu verändern. Diese Veränderung veranlaſst er jedoch nur durch gewisse Vorstellungen; wenn er nämlich sich einen sehr dunklen Raum vorstellt, so erweitert sich die Pupille um so mehr, je schärfer diese Vorstellung hervortritt; wenn er sich umgekehrt einen sehr erleuchteten Ort vorstellt, so verengt sich die Pupille. Das Letztere ist schwerer als das Erstere. Ich habe bei weiteren Untersuchungen noch mehrere Personen gefunden, welche das Vermögen besaſsen, die Pupille in Folge solcher Vorstellungen zu erweitern, jedoch keine einzige, die auch die Verengerung zu Stande gebracht hätte.«

§. 4.

Dafs die erste der drei aufgestellten Hypothesen nicht die richtige seyn kann, folgt einfach aus dem ersten der in §. 3 mitgetheilten Versuche. Durch das Vorhalten des Kartenblattes mit der feinen Oeffnung wird die Helligkeit des dem beschatteten Auge zugehörigen Bildes bedeutend abgeschwächt, so dafs dasselbe weit lichtschwächer als das andere Bild wird und dennoch sogar röther als vorher erscheint.

Es bleibt uns also nur noch die Wahl zwischen den Hypothesen II und III. Um sich jedoch für die eine oder andere derselben zu entscheiden, ist es nothwendig zuvor die Beobachtungen und Versuche mitzutheilen, welche an Augen mit künstlich erweiterten Pupillen angestellt worden sind.

Versuche bei künstlicher Erweiterung einer Pupille durch Atropin.

Am 23. Juli d. J. hatte Hr. Dr. med. Edm. Rose die Güte, durch einige Tropfen einer Lösung von Atropin (in der üblichen Verdünnung) die Pupille seines *linken* Auges zu erweitern. Ohne auf die einzelnen Erscheinungen hierbei näher eingehen zu können, war dadurch im Allgemeinen die Tendenz zum Rothsehen auf diesem Auge gröfser geworden als auf dem anderen. Dessenungeachtet erschien auch diesem Auge bei stärkerer Beleuchtung das Bild des weifsen Papierstreifen bläulich, während das andere röthlich war, ganz wie im normalen Zustande.

Am 2. October d. J. wiederholte ich diese Versuche an mir selber und zwar an meinem *rechten* Auge. Der Pupillendurchmesser dieses Auges ist im normalen Zustande und unter gleichen Bedingungen ungefähr um 0,1 kleiner als derjenige des linken Auges. Aufserdem sehe ich mit dem *rechten* Auge alle Gegenstände etwas dunkler als mit dem linken unter gleichen Umständen. Ebenso erscheint mir das Weifs auf jenem Auge mit einem sehr schwachen Stich ins Grünliche.

Nach diesen Vorbemerkungen sey es mir gestattet die

an jenem Tage in den verschiedenen Stadien der Pupillenerweiterung beobachteten Erscheinungen der Reihe nach mitzutheilen.

1. $8^h\,30^m$ *Morgens.* Es wurden einige Tropfen einer schwachen Lösung von *Atrop. sulph. angl.* (etwa $\frac{1}{13}$ Gran auf eine Unze dest. Wasser) in das *rechte* Auge gebracht.
2. $8^h\,35^m$. Vor beide Augen wurden in der oben (§. 1) beschriebenen Weise zwei gleich lange Pappröhren von ovalem Querschnitte gesetzt, welche sich den Wandungen der Augenhöhlen möglichst gut anpafsten. Indem ich mich dem Fenster gerade gegenüber befand und die Röhren nach einem Bogen weifsen Papiers richtete, waren die auf demselben abgegränzten ovalen Bilder fast gleich hell; nur das *rechte* erschien eine Spur bläulicher.
3. $8^h\,40^m$. Der Versuch 2 wurde mit wesentlich gleichem Erfolge wiederholt. An den Pupillen war noch keine Wirkung des Atropins bemerkbar, sondern wie gewöhnlich die *rechte* etwas kleiner als die linke.
4. $8^h\,50^m$. Die *rechte* Pupille ist etwas gröfser als die linke und bildet eine schwache Ellipse, deren grofse Axe senkrecht steht.
5. $9^h\,0^m$. Setzt man den Durchmesser der linken Pupille $= 1$, so ist derjenige der rechten etwa 1,5. Bei Wiederholung des Versuches 2 ist das *rechte* Bild um weniges weifser und heller als das linke. Diese Intensitätsdifferenz ist jedoch bei weitem geringer, als man nach dem Verhältnifs der Pupillenöffnungen erwarten sollte.
6. $9^h\,10^m$. Es wurde der in §. 1 beschriebene Fundamentalversuch sowohl beim Verstellen der Augenaxen als auch mit Anwendung von Röhren angestellt. Obgleich die *rechte* Pupille auch beleuchtet stets gröfser blieb als die linke, so konnte hierdurch dennoch die Helligkeit beider Bilder nicht nur gleich, sondern sogar die des linken gröfser als die des

rechten gemacht werden [1]). Wurde das *rechte* Auge dem Lichte ausgesetzt, so waren die entsprechenden Farbenunterschiede beider Bilder entschieden gröfser als im umgekehrten Falle; namentlich war das Roth intensiver.

7. $9^h 30^m$. Der Durchmesser der *rechten* Pupille ist etwa 4,5 von demjenigen der linken. Die Tendenz zum Rothsehen ist sehr entschieden auf dem *rechten* Auge gröfser.
8. $9^h 45^m$. Bei Beleuchtung des *rechten* Auges dauert das Eintreten des Farbenunterschiedes länger als im umgekehrten Falle. Das Roth ist auf dem linken Auge schmutziger und weniger intensiver als auf dem rechten.
9. $10^h 45^m$. Der Durchmesser der *rechten* Pupille ist etwa 5mal gröfser als derjenige der linken. Die nun folgenden Versuche wurden stets mit Anwendung der Röhren angestellt, ohne hierbei die Richtung der Augenaxen zu verändern.

a) Wurde das *rechte* Auge erleuchtet, so war das Blau, welches hierdurch entsteht, weniger ausgesprochen als bei Beleuchtung des linken Auges. Wurde an Stelle des weifsen Papiers grünes genommen, so trat bei Beleuchtung des *linken* Auges ein weit entschiedeneres Blaugrün ein als nach ebenso langer Beleuchtung des rechten Auges. Wurde bei Betrachtung eines mit Ultramarin gefärbten Bogens das rechte Auge erleuchtet, so erhält das diesem Auge angehörige Bild einen Stich ins Grüne, während diefs bei umgekehrter Stellung gar nicht oder jedenfalls nicht in dem Maafse der Fall war.

b) Wurden die Augenlider unter den angegebenen Bedingungen kurze Zeit geschlossen, so beschleunigte diefs den Eintritt des gröfsten Farbenunterschiedes. Bei Beleuchtung des *linken* Auges trat die entspre-

1) Vgl. §. 2.

chende Farbendifferenz schneller ein als bei der Beleuchtung des rechten.

c) Wird durch Schliefsen der Augenlider in der beschriebenen Weise der Eintritt der Farbenunterschiede beschleunigt, so findet ein wesentlicher Unterschied in den beobachteten Erscheinungen statt, je nachdem das linke oder das rechte Auge beleuchtet wird. Im ersten Falle bleibt der beim Schliefsen erzeugte Farbenunterschied *ceteris paribus* auf derselben Gröfse, wie man ihn unmittelbar nach dem Oeffnen der Lider wahrnimmt. Im zweiten Falle dagegen sinkt dieser anfangs dem Anscheine nach ebenso grofse Unterschied unter denselben Bedingungen sehr schnell bis zu einem gewissen constanten Werthe herab.

Die Versuche wurden um $11^h\,10^m$ unterbrochen.

S. den 4. October.

10. $8^h\,45^m$ *Morgens.* Die am 2. October mit Atropin behandelte Pupille des *rechten* Auges hatte immer noch einen um etwa 0,1 gröfseren Durchmesser als die des linken Auges.

Beide Augen mit Röhren versehen und auf einen Bogen weifsen Papiers gerichtet, zeigten unter gleichen Umständen keinen merklichen Intensitätsunterschied. Das *rechte* Bild erschien nur eine Spur bläulicher, ähnlich wie im Versuch 2.

Wurde das *linke* Auge beleuchtet, so trat der Unterschied nur langsam ein; die Farbendifferenz war nur schwach.

Wurde dagegen das *rechte* Auge beleuchtet, so trat der Farbenunterschied fast plötzlich ein und war namentlich das Blau sehr entschieden ausgesprochen.

11. $9^h\,0^m$. Beide Augen wurden gleichmäfsig dem Lichte ausgesetzt, indem ich mit weit geöffneten Augen aufserhalb des Fensters nach dem Himmel blickte. Nachdem diefs etwa 4 bis 6 Sekunden lang gedauert

hatte, sah ich schnell mit Vorsetzung der beiden Röhren nach einem Bogen weifsen Papiers und fand das *rechte* Bild entschieden bläulich, das linke entschieden röthlich. Dieser Unterschied war bei weitem weniger auffallend, wenn ich mit geschlossenen Lidern meine Augen dem Himmelslichte aussetzte.

Erst am 22. October konnte ich diese Versuche wieder aufnehmen. An diesem Tage hatten die Pupillen vollkommen ihr normales Durchmesserverhältnifs wieder erlangt, d. h. der Durchmesser der rechten war ungefähr um 0,1 kleiner als derjenige der linken. (Vgl. §. 4.)

Ich wiederholte den Versuch 11 mit wesentlich gleichem Erfolge, nur schien mir die Farbendifferenz weniger stark zu seyn als am 4. October.

Bei Wiederholung des Versuches 10 zeigte sich durchaus keine solche Zeitdifferenz im Eintritt der Erscheinungen, wie diefs am 4. October in so auffallender Weise geschehen war, je nachdem das rechte oder linke Auge beleuchtet wurde.

§. 5.

Es soll jetzt zunächst untersucht werden, ob zur Erklärung der bisher beschriebenen Phänomene eine Beziehung beider Netzhäute von der in Hypothese II (§. 3) angedeuteten Art vorausgesetzt werden mufs, oder ob beide als vollkommen unabhängig von einander betrachtet werden können. Im letzteren Falle mufs es möglich seyn, auch durch gleichzeitiges Beschatten oder Erleuchten *beider* Augen die entsprechenden Färbungen hervorzurufen, während im ersten Falle hierbei eine theilweise Compensation dieser Farben eintreten müfste.

Ich stellte deshalb den folgenden Versuch an. Ein dicht an das geöffnete Fenster gesetzter kleiner Tisch wurde mit einem schwarzen Tuche bedeckt und darauf ein Streifen weifsen Papiers gelegt. Indem ich mich nun dem Fenster gegenüber dicht an den Tisch stellte, konnte ich durch Anwendung eines gebogenen Pappschirmes, welcher dicht an die

Stirn gelegt wurde, abwechselnd beide Augen beschatten oder durch das einfallende Himmelslicht erleuchten. Obgleich nun hierbei sorgfältig darauf geachtet wurde, dafs der weifse Papierstreif stets dieselbe Beleuchtung behielt, so war es mir dessenungeachtet nicht möglich, irgend welche Farbendifferenzen ähnlich den früher beschriebenen, mit Entschiedenheit zu beobachten. Es wäre indessen voreilig, diesen Versuch als einen Beweis für die Abhängigkeit beider Netzhäute zu betrachten, da es eine bekannte Thatsache ist, dafs man sich sehr schnell an einen gewissen Farbenton gewöhnt, wenn es an Vergleichungsfarben fehlt. Um mich jedoch hiervon mit Rücksicht auf die in Rede stehenden Beobachtungen unmittelbar zu überzeugen, stellte ich den folgenden Versuch an.

Das eine Auge wurde bei geschlossenem Lide beleuchtet und mit dem anderen, beschatteten, der weifse Papierstreif betrachtet. So lange das beleuchtete Auge geschlossen war, behielt das Papier für mein Urtheil vollkommen seine weifse Farbe. Damit sich nun beim Oeffnen des Lides beide Augen unter gleichen Umständen befinden, stellte ich mich nach beendeter Einwirkung des Lichtes schnell dem Fenster gerade gegenüber und öffnete erst in dieser Stellung das vorher beleuchtete Auge. Das diesem Auge angehörige Bild erschien nun entschieden bläulich und das bisher scheinbar unverändert gebliebene plötzlich röthlich. Dieser Versuch gelingt ebenso gut, wenn man im Anfange der Betrachtung das Bild des beschatteten Auges von der Vergleichung ausschliefst. Man bemerkt dann ebenso wenig eine Zunahme der blauen Töne in dem zum beleuchteten Auge gehörigen Bilde. (Vgl. §. 3. II.)

Hieraus folgt, dafs es beim *allmählichen* Uebergange von Farbentönen nicht möglich ist, dieselben in zeitlicher Aufeinanderfolge wahrzunehmen.

Beruht indessen das Auftreten der beschriebenen Farbentöne wirklich auf einer veränderten Reactionsthätigkeit der Netzhaut gegen Strahlen verschiedener Brechbarkeit, so müssen diese Veränderungen bei Betrachtung eines Spec-

trums von gewissen räumlichen Veränderungen in der Farbenanordnung desselben begleitet seyn. Es steht daher zu erwarten, dafs durch eine auf geeignete Weise angestellte Spectraluntersuchung die in Rede stehende Frage am einfachsten und sichersten entschieden werden kann.

Versuche am Spectrum.

In einem nicht verfinsterten, nach Süden gelegenen Zimmer wurde ganz in der Nähe des Fensters ein Flintglasprisma so aufgestellt, dafs die brechende Kante horizontal lag und sich das hierdurch erzeugte, etwa 5 bis 6 Zoll lange Spectrum in 4 Fufs Entfernung auf einem Bogen weifsen Papiers am Fufsboden projicirte.

Ich stellte mich nun dem Fenster so gegenüber, dafs sich das Spectrum dicht zu meinen Füfsen befand. Durch Anwendung des oben beschriebenen Schirmes konnte ich bei *möglichst gerade* gerichtetem Kopfe meine Augen abwechselnd beschatten oder durch directes Sonnenlicht erleuchten.

Ich beobachtete hierbei folgende höchst auffallende Erscheinungen.

1. Bei gleichzeitiger Beschattung beider Augen erstreckt sich plötzlich die Zone des Blau bedeutend in den violetten und sehr lichtschwachen Theil des Spectrums hinein, um bei eintretender Beleuchtung ebenso plötzlich seine früheren Gränzen wieder einzunehmen. Das Violett tritt bei der Beleuchtung überraschend schön und glänzend hervor.
2. Am rothen Ende beobachtet man beim Eintritt der Beleuchtung plötzlich eine sehr deutliche Verkürzung und eine Annäherung des Farbentones an Orange. Bei Eintritt der Beschattung verlieren sich diese Veränderungen ebenso plötzlich wieder: Das Roth verlängert sich und verliert den Stich ins Orange.
3. Die angegebenen Erscheinungen treten bei monocularer Betrachtung sowohl [1]) qualitativ als quantitativ, unter denselben Bedingungen ebenso deutlich ein, und sind überhaupt so intensiv, dafs sie einem Jeden ohne

1) In derselben Stellung. Am stärksten, fast bis zum gänzlichen Verschwinden des Roth, bei *seitlicher* Incidenz des Sonnenlichtes.

Mühe gezeigt werden können. Es genügt auch schon das bloſse Beschatten der Augen durch die Handfläche.

Aus dem zuletzt angeführten Versuche (3) scheint nun hervorzugehen, daſs eine derartige Beziehung beider Netzhäute, wie dieselbe der Hypothese II zu Grunde gelegt wurde, nicht stattfinde, denn alsdann müſste, wie schon oben bemerkt, bei binocularer Betrachtung unter gleichen Bedingungen eine theilweise Compensation der Farbentöne eintreten, was jedoch nach den mitgetheilten Thatsachen nicht der Fall ist. Indessen bedarf dieſs jedenfalls noch einer weiteren Bestätigung.

Aber auch der eigentliche Kern jener Hypothese ist unhaltbar, denn hiernach müſste das Blausehen desto intensiver auftreten, je gröſser und stärker beleuchtet der betreffende Theil der Netzhaut ist, was offenbar bei demjenigen Auge der Fall war, dessen Pupille so bedeutend durch Atropin erweitert wurde. Nichtsdestoweniger war gerade auf diesem Auge den mitgetheilten Beobachtungen zufolge die Tendenz zum Rothsehen überwiegend und das Blau weniger deutlich ausgesprochen (Vgl. §. 4 Vers. 9 *a*). Es bleibt daher nichts anderes übrig als die Hypothese III zum Ausgangspunkte unserer Erklärungen zu wählen. In der That wird es uns mit Hülfe dieses Princips möglich seyn, gewisse charakteristische Erscheinungen zu deuten, welche bei den oben beschriebenen Versuchen mit der künstlich erweiterten Pupille beobachtet worden sind.

§. 6.

Nach den Untersuchungen Budge's [1]) besteht die Wirkung der Belladonna auf das Auge vorzugsweise in einer Lähmung der cylindrischen Irismuskeln, ohne daſs es nothwendig ist, hierbei eine gleichzeitige Nervenwirkung auszuschlieſsen. Nur muſs der Einfluſs der letzteren auf die Dilatation jedenfalls von untergeordneter Bedeutung seyn, da eine Erweiterung der Pupille durch Atropin auch dann noch deutlich beobachtet worden ist, wenn sämmtliche Ciliarnerven durchschnitten waren. »Erwägt man ferner die That-

1) l. c. S. 182.

sache, dafs der *m. sphincter* leichter erregt wird, aber auch leichter abstirbt als der *m. dilatator*, der viel länger reizbar bleibt; erwägt man ferner, dafs der erstere Muskel die Pupille mehr verengt, als der letztere sie erweitert, so folgt daraus, dafs die Belladonna, welche den beiden cylindrischen Muskeln Contractilität und Tonus momentan raubt, doch mehr auf den *m. sphincter* als *dilatator* lähmend wirkt, d. h. vorwaltend erweitert. Der *n. sympathicus*, der im natürlichen Zustande eine viel gröfsere Widerstandsfähigkeit hat als der *n. oculomotorius*, wird den Muskel, dem er angehört, gegen die lähmende Einwirkung der Belladonna länger schützen, als der *n. oculomotorius* den *m. sphincter*. Wenn aber der eine Muskel noch lebt, während der andere momentan todt ist, so wird bei fortbestehender Kraft in beiden motorischen Irisnerven nur die sich äufsern können, welche zu noch widerstehenden Muskelfasern geleitet wird [1]).«

Mit Berücksichtigung des Angeführten und unter der jedenfalls sehr wahrscheinlichen Annahme, dafs die Belladonna nicht ausschliefslich auf die Irismukeln, sondern gleichzeitig auch in geringem Maafse auf die entsprechenden Nerven in analoger Weise wirke, erkläre ich mir nun unter Annahme der Hypothese III einige der in §. 4 angegebenen Erscheinungen auf folgende Weise.

Da im Allgemeinen der lähmenden Wirkung eines Agens stets eine Erregung vorausgehen mufs, so wird es bei der leichteren Erregbarkeit des *m. sphincter* resp. *n. oculomotorius* im Anfang der Einwirkung des Atropins auf die Iris einen Zustand geben, in welchem jener Nerv durch Einwirkung des Lichtes auf die Retina stärker afficirt wird als der entsprechende Nerv auf dem gesunden Auge. Diefs heifst aber im Sinne unserer Hypothese nichts anderes, als dafs das afficirte Auge in diesem Stadium bei Beleuchtung stärker blau sehen mufs als das gesunde. Dieser Fall trat auch wirklich bei Versuch 6 ein.

Schon 20 Minuten später (Versuch 7) war dieser ge-

1) Budge, l. c. S. 184.

steigerten Reizbarkeit eine partielle Lähmung gefolgt und es mufste daher auf dem mit Atropin behandelten Auge eine vorwiegende Tendenz zum Rothsehen eintreten.

Ebenso erkläre ich mir durch diese theilweise Lähmung des besagten Nerven sowohl das schnellere Eintreten der Farbendifferenz bei Beleuchtung des gesunden Auges in Versuch 9 *b* als auch das höchst charakteristische Herabsinken derselben in Versuch 9 *c*. Woher es komme, dafs durch Schliefsen der Lider der Eintritt des Maximums der Farbendifferenz so bedeutend beschleunigt wird, vermag ich mir bis jetzt nicht zu erklären.

Versuche mit Anwendung anderer Reize als Licht zur Erzeugung der Irisbewegung.

Ein directer Beweis für die Richtigkeit der diesen Erklärungen zu Grunde gelegten Hypothese würde nun offenbar darin bestehen, dafs man durch andere als Lichtreize z. B. durch elektrische Reize nach Belieben jene Bewegungen der Iris erzeugte und beobachtete, ob dieselben von den entsprechenden Farbenwandlungen begleitet sind oder nicht. Zugleich würde sich auf diesem Wege die bisher noch unberührt gebliebene Frage entscheiden lassen, welche der beiden Irisbewegungen — die Contraction oder Dilatation — am meisten bei den beschriebenen Erscheinungen betheiligt ist, oder ob vielleicht gar nur die Reizung des einen der oben näher bezeichneten Nerven die veränderte Reactionsthätigkeit der Retina bedingen kann.

Ich wiederholte daher die Versuche von Fowler [1]) und Reinhold [2]) an mir selber, ohne dafs es mir jedoch bis jetzt gelungen wäre *mit Sicherheit* die entsprechenden Irisbewegungen wahrzunehmen, obgleich ich durch Anwendung einer mehrpaarigen Säule die Reizung der Nasen- und Augenäste des *n. trigeminus* so weit steigerte, als es der hier-

1) Fowler, *Experiments and obervations. Edinb.* 1783, *p.* 88.

2) Reinhold, *De galvanismo Lips.* 1797, *p.* 89. — Vgl. auch E. du Bois-Reymond, Untersuchungen über thierische Elektricität I, S. 345 bis 354.

durch erzeugte Schmerz und Thränenfluſs nur irgend gestatteten.

Ich verzichtete daher auf die Anwendung der elektrischen Reizung und wandte mich zu folgenden Versuchen.

Es ist eine bekannte Thatsache, daſs bei Convergenz der Augenaxen eine Pupillenverengerung eintritt [1]). Das früher angegebene Erzeugen von Doppelbildern bewirke ich durch eine solche Convergenz meiner Augenaxen und zwar habe ich diese Bewegung so sehr in der Gewalt meines Willens, daſs ich bis zu einem gewissen Grade jede beliebige Entfernung der beiden Bilder dauernd fixiren kann. Ich bat nun Hrn. Dr. H. und meinen Bruder, die Pupillen meiner Augen während der besagten Verstellung der Augenaxen zu beobachten; beide waren über die hierbei eintretende starke Verengerung, namentlich der Pupille des linken Auges, im hohen Grade überrascht. Diese Contraction trat ebenso deutlich und schnell ein, wenn das eine Auge mit der Hand verdeckt wurde. Unter dieser Bedingung betrachtete ich in einem mäſsig verfinsterten Zimmer das in der obigen Weise erzeugte Spectrum. Indem ich nun bei monocularer Betrachtung die Pupillen stark contrahirte, sah ich genau dieselben Erscheinungen [2]) eintreten, wie wenn diese Contraction reflectorisch durch Licht erzeugt wird. Nur erfordert es einige Aufmerksamkeit, um, wegen der gleichzeitig veränderten Accommodation, die Raumveränderungen am rothen Ende zu beobachten. Indessen das höchst charakteristische Hervortreten des glänzenden Violett und das Matterwerden des Roth sind für mich so unzweideutig, daſs ich keinen Anstand nehme, diesen Versuch als einen für die Richtigkeit unserer Erklärung entscheidend zu betrachten.

Was schlieſslich die oben berührte Frage wegen der vorwiegenden Betheiligung der beiden die Irisbewegung vermittelnden Nervenreize betrifft, so glaube ich aus der Schnelligkeit, mit welcher den Veränderungen des Licht-

1) Ludwig, Physiologie I, S. 280.

2) Wenn auch weniger stark.

reizes die entsprechenden Farbenänderungen folgen (und mit Berücksichtigung der von Budge (l. c. p. 73) über die Verkürzungsdauer der Irismuskeln angeführten Thatsachen), jedenfalls der Reizung des *n. oculomotorius* den gröfsten, wenn nicht ausschliefslichen Antheil an den mitgetheilten Erscheinungen zuschreiben zu müssen.

Abgesehen von jeder physiologischen Theorie können wir das Resultat unserer ganzen Untersuchung folgendermafsen ausdrücken:

Die Abhängigkeit der Farbenempfindung von der Wellenlänge des Lichtes verändert sich im normalen Zustande der Augen mit der Oeffnungsweite der Pupille, so zwar, dafs bei abnehmender Oeffnung die den stärker brechbaren bei zunehmender Oeffnung die den weniger brechbaren Strahlen zugehörigen Farbenempfindungen überwiegen.

Durch die Existenz dieser Beziehung zwischen der Retina und den Bewegungen der Iris wird die oben (§. 3. I.) angeführte Erscheinung, dafs bei zunehmender Beleuchtung die rothen, bei abnehmender dagegen die blauen Farbentöne überwiegen, *innerhalb gewisser Gränzen* compensirt.

Bestände jene Beziehung zwischen Farbenperception und Irisbewegung nicht, so würde uns des Nachts der Himmel noch blauer, bei Tage dagegen weniger blau als jetzt erscheinen.

Schönweide im October 1860.

Berichtigung. Durch ein Versehen des Lithographen sind im letzten Aufsatze von mir die Figuren auf Taf. VI versetzt worden. Es mufs nämlich heifsen:

Seite	334	Zeile	17	v. o. Fig. 2	statt	Fig. 1
»	334	»	11	v. u. Fig. 2	»	Fig. 1
»	334	»	10	v. u. Fig. 1	»	Fig. 2
»	334	»	7	v. u. Fig. 1	»	Fig. 2
»	335	»	17	v. u. Fig. 1	»	Fig. 2

Der auf Seite 331 mit Cursivschrift gedruckte Satz bezieht sich selbstverständlich nur auf den dort besprochenen Fall.

F. Zöllner.

XII. *Ueber die ungleiche Deutlichkeit des Gehörs auf linkem und rechtem Ohre;* *von* G. Th. Fechner.

(Aus den Berichten d. K. Sächs. Gesellsch. der Wiss. vom Hrn. Verfasser übersandt.)

Bekanntlich ist sowohl die Muskel*kraft* als die Muskel*masse* beim Menschen an den Extremitäten der rechten Seite gröſser als an denen der linken, in welcher letztern Hinsicht die sorgfältigen Wägungen von Ed. Weber [1]) verglichen zu werden verdienen. Eine vorschnelle Verallgemeinerung könnte darauf leicht den Schluſs gründen, daſs die rechte Seite des Körpers überhaupt vor der linken bevorzugt sey: aber dieser Schluſs bestätigt sich nicht, wenn man untersucht, ob auch bei den doppelseitigen Sinnesorganen die linke Seite einen Vortheil vor der rechten in Betreff der Feinheit der Empfindung voraus habe. So ist nach E. H. Weber's Beobachtungen [2]) die Empfindlichkeit sowohl für Wärmeunterschiede als für Druck durch Gewichte im allgemeinen auf der linken Hand gröſser als auf der rechten; und hiezu füge ich die bemerkenswerthe Thatsache, daſs auch der Schall bei der weit gröſsern Mehrzahl der Individuen deutlicher mit dem linken als rechten Ohre vernommen wird.

Ich selbst hatte früher immer mein Gehör für ganz normal gehalten und nie daran gedacht, daſs ich auf beiden Ohren ungleich hören könne, bis mir die in meiner Abhandlung über das binoculare Sehen mitgetheilten Versuche mit Stimmgabeln und Uhren vor beiden Ohren den Verdacht erweckten, es möge der Fall seyn; ein Verdacht, der sich dann durch besonders darauf gerichtete Versuche bestätigte; auch war ich anfangs sehr verwundert, als ich Versuche mit andern Personen anstellte, welche eben so

1) Berichte d. K. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1849 S. 79.
2) *Programm. collect. p.* 84. 92. 119.

wenig etwas von einer Ungleichheit ihrer Gehörfähigkeit auf beiden Seiten wufsten, bei der Mehrzahl derselben ein entsprechendes Resultat wiederzufinden. Mit Stimmgabeln zwar läfst sich nicht leicht ein genau vergleichender Versuch vor beiden Ohren anstellen, da man nicht leicht sich der gleichen Stärke des Tons in verschiedenen Versuchen versichern kann, eine Uhr aber gab mir deutlich einen lautern Schlag, wenn ich sie unmittelbar vor das linke als rechte Ohr hielt, und zu gleichem Resultate führte folgende Prüfung, die ich dann im Allgemeinen auch bei andern Personen angewandt habe.

Zu anderweiten Zwecken habe ich mir ein Schallpendel verfertigen lassen, das ist ein Pendel, welches beim Herabschwingen durch Anschlag gegen eine verticale feststehende Schieferplatte einen Schall erzeugt, der immer von gleicher Stärke ist, wenn das Pendel aus gleicher Höhe herabfällt. Die Elevation des Pendels wird durch eine Kreiseintheilung, längs deren sich der obere Theil der Pendelstange bewegt, gemessen, und durch einen an der Theilung verstellbaren Laufer, welcher zugleich als Zeiger dient, begränzt, indem das Pendel jedesmal so weit gehoben wird, bis es an diesen Laufer trifft.

Ist erzeuge nun tactmäfsig mit diesem Instrumente einen Schall immer von derselben Stärke, und lasse die zu prüfende Person in demselben Tacte abwechselnd das eine und andere Ohr verschliefsen, wo sich dann bei verschieden gut hörenden Ohren bald ein Urtheil bildet, ob der Schall deutlicher gehört werde, wenn das rechte Ohr offen und das linke verschlossen ist, oder umgekehrt. Den Verschlufs lasse ich so vornehmen, dafs der Zeigefinger auf den vordern Ohrknorpel gelegt, und dieser mit Kraft in den Gehörgang hineingedrückt wird. Sollte man bezweifeln, dafs dieser Verschlufs auf beiden Ohren immer ganz gleichmäfsig erfolgen könne (ungeachtet nichts der Gleichförmigkeit im Wege zu stehen scheint), so ist zu berücksichtigen, dafs das Urtheil immer erst nach mehrfachen Wiederholungen des abwechselnden Verschlusses beider Ohren gefällt wird,

und dafs bei der grofsen Zahl der geprüften Individuen (103) etwaige Ungenauigkeiten im Einzelnen den Ausfall des Gesammtresultats nicht wesentlich alteriren können. Dieses erscheint vielmehr gesichert, wenn nicht etwa dem Verfahren ein constanter Fehler anhängt, den anzunehmen ich jedoch bei sorgfältigster Erwägung keinen Grund finde. Damit nicht etwa die Stellung des Instrumentes einen solchen begründe, wurde es stets in solcher Entfernung von dem Geprüften und so symmetrischer Lage zu demselben angebracht, oder die Stellung bei gleichzeitiger Prüfung Mehrerer so gewechselt, dafs eine gleiche Betheiligung beider Ohren durch den Schall stattfinden mufste. Meist habe ich auch sowohl stärkeren als schwächeren Schall bei denselben Individuen angewandt.

Unstreitig lassen sich noch feinere Methoden finden, die Schärfe des Gehörs beider Ohren vergleichsweise zu prüfen, die aber dann nothwendig viel umständlicher seyn müssen, und nur insofern nothwendig seyn würden, als es sich um ein *Maafs* der ungleichen Deutlichkeit des Hörens mit beiden Ohren handelte. Hier galt es aber nur, die *allgemeine Thatsache* und deren *Richtung* zu constatiren, wozu sich das vorige Verfahren sowohl durch seine Einfachheit als dadurch empfiehlt, dafs es gestattet, Unterschiede zwischen beiden Ohren leicht an einer gröfsern Anzahl Individuen auf einmal zu constatiren, mithin eine Statistik in grofsen Zahlen zu gewinnen, worauf es hier hauptsächlich ankommen mufste, und was mit umständlicheren Verfahrungsweisen nicht möglich gewesen wäre. Vielleicht zwar würde ein Apparat, der ein *continuirliches* gleichförmiges Geräusch erzeugt, zur Prüfung noch vorzuziehen seyn, indefs hat der obige jedenfalls seinen Zweck vollkommen erfüllt.

Natürlich wurde es bei allen folgenden Prüfungen zur Regel gemacht, die Richtung des zu erwartenden Resultates nicht voraus zu sagen oder errathen zu lassen; auch hat die Mehrzahl der Personen, welche geprüft worden sind, den zuvor bei Andern erhaltenen Erfolg nicht gekannt, so

dafs die Einbildungskraft das Resultat nicht alterirt haben kann.

Eine Anzahl Personen sind einzeln und ganz unabhängig von einander, wie sich die Gelegenheit darbot, geprüft worden, aufserdem einige Versammlungen von Personen auf einmal. Alle Personen waren erwachsen, von etwa 17 bis zwischen 60 und 70 Jahren. Folgendes sind die erhaltenen Resultate.

Eine gelegentliche Einzelprüfung betraf 28 mir bekannte Personen; von diesen hörten, mich selbst eingeschlossen, 18 (13 männl., 5 weibl.) besser l. als r., 10 (6 männl., 4 weibl.) gleich gut auf beiden Ohren oder so, dafs der Unterschied zweifelhaft war, keine besser r. als l. Von den 18 besser l. als r. Hörenden erklärte jedoch 1, den Schall nicht sowohl stärker, als nur heller l. zu vernehmen.

In einer Abendgesellschaft hörten (unter Ausschlufs schon vorher geprüfter Personen) von 8 Personen 4 (1 männl. 3 weibl.) besser l. als r., 2 (1 männl., 1 weibl.) gleich gut r. und l., 2 (männl.) besser r. als l. Unter den 4, welche besser l. als r. körten, erklärte wiederum 1 (weibl.) den Schall l. blofs für *klarer* oder *heller*, nicht für stärker als r.

Ich veranlafste die Zuhörer eines Collegiums von mir, 10 an der Zahl, die noch gar nichts von dem Gegenstande wufsten, sich zu den Versuchen einzufinden. Sie stellten sich einer nach dem andern ein, und wurden auch unabhängig von einander geprüft, so dafs nicht einmal das Urtheil des einen bestimmend auf das der andern einwirken konnte. Ich erstaunte über die Einstimmigkeit des Resultats. 9 unter den 10 hörten besser l. als r., 1 gleich gut l. als r., keiner besser r. als l.

Hr. Musikdirector Dr. Langer gab mir Gelegenheit, Versuche in einer Versammlung der Mitglieder des unter seiner Direction stehenden, aus Studenten gebildeten, Pauliner Sängervereins in Leipzig anzustellen. Von den 48 Anwesenden, die zum Theil schon Kenntnifs von den früheren Erfolgen haben konnten, hörten 26 besser l. als r., 12 gleich gut l. und r., 10 besser r. als l. Da jedoch

einer von den 26 besser links Hörenden schon früher geprüft war, ist statt 26 bei der Addition nur 25 in Rechnung zu bringen.

Endlich gab mir Prof. Ruete Gelegenheit, Versuche mit einer Abtheilung der Studirenden, welche an den klinischen Uebungen unter seiner Direction Theil nehmen anzustellen. Unter den 10 Individuen, deren keins schon früher geprüft war, hörten 7 den Schall stärker l. als r., 2 blofs klarer, heller aber nicht stärker l. als r., blofs 1 gleich gut l. und r.

Alles zusammengezählt also hörten unter 103 Personen 61 den Schall stärker, 4 blofs klarer, aber nicht stärker, also 65 doch im Ganzen besser l. als r., 26 gleich gut l. und r., oder so, dafs der Unterschied zweifelhaft blieb, 12 besser r. als l. [1]).

Auffallend ist das verschiedene Verhältnifs, was sich in den einzelnen Fractionen der Versuche mit verschiedenen Personen fand, was beweist, dafs man auf geringen Zahlen nicht fufsen kann. Ueberall aber war das Uebergewicht der l. besser als r. Hörenden entschieden.

Zwei, l. besser als r. hörende, Personen der oben angeführten Gesellschaft (Prof. E. H. Weber und eine musikalisch gebildete junge Dame) versicherten zugleich, dafs ihnen der Schall auf dem einen Ohre eine gröfsere *Höhe* zu haben schiene, als auf dem andern, die eine Person (Weber) auf dem rechten, die andere auf dem linken Ohre, obwohl der zur Prüfung angewandte Schall überhaupt für Andere keine eigentliche Tonhöhe hatte. Auch

1) Bei dem Vortrage über diesen Gegenstand am 1. Juli wurden auch die anwesenden, meist früher noch nicht geprüften, Mitglieder der Societät der Probe unterworfen. Mit wenig Ausnahmen hörten alle übrigen besser l. als r.; ohne dafs die meisten diese Ungleichheit vorher gekannt hatten. Insbesondere war Prof. Drobisch sehr überrascht, den Schall entschieden stärker auf dem linken Ohre zu vernehmen, da seine Sehkraft auf dem linken Auge gelähmt ist, da er einen fast habituellen Rheumatismus auf der linken Kopfseite und eine Art Zwitschern im linken Ohre hat, so dafs er früher diese Seite des Kopfes immer überhaupt für die schwächere hielt.

sonst erhielt ich einigemal die Angabe, dafs der Ton auf einem Ohre höher als auf dem andern erscheine: wenn ich aber näher zufragte, fand sich, dafs nur ein *hellerer, klarerer* Schall damit gemeint war (der manchmal mit gröfserer Stärke verbunden war, anderemale nicht damit verbunden schien), nicht aber ein Schall von wirklich gröfserer Tonhöhe. Jene zwei Personen aber erklärten auf mein Befragen ausdrücklich, nicht blofs eine gröfsere Helligkeit, sondern gröfsere Höhe auf einem Ohre zu vernehmen.

Von den vorigen Prüfungen sind solche Personen ausgeschlossen worden, welche entweder notorisch schwerhörig auf beiden Ohren, oder merklich taub auf einem Ohre waren; um so viel möglich nur Fälle in Betracht zu nehmen, welche noch in die Breite der Gesundheit fallen. Inzwischen habe ich jene Fälle nicht beiseite gelassen, wo ich solcher habhaft werden konnte, sondern nur besonders notirt; und hienach scheint pathologische Schwerhörigkeit eher auf dem linken Ohre häufiger als auf dem rechten vorzukommen; denn von 10 Fällen, die mir aus jenen Kategorien theils persönlich, theils durch Berichte von Andern bekannt sind, hören, nach eigener Prüfung oder nach Erkundigung, 7 besser rechts als links, nur 2 besser l. als r., 1 gleich schlecht auf beiden Ohren. Hierüber aber wird Aerzten, die sich specieller mit Ohrenkrankheiten beschäftigen, natürlich eine vollständigere und entscheidendere Statistik zu Gebote stehen, da aus so wenigen Fällen nichts Anderes zu schliefsen, als dafs das in Normalgränzen stattfindende Uebergewicht von l. über r. in pathologischen nicht mehr besteht.

Uebrigens kann das von mir erhaltene Resultat an Personen, deren Gehör noch in die Breite der Gesundheit fällt, praktisch insofern einiges Interesse haben, als eine mäfsige Ungleichheit des Hörvermögens beider Ohren Ohrenärzten hienach noch keinen Anlafs geben kann, etwas Pathologisches darin zu sehen.

Man fragt sich natürlich, worin der Grund des eigenthümlichen Uebergewichts des durchschnittlichen Hörvermö-

gens von l. über r. beruht. Wenn Wärmeunterschiede l. deutlicher als r. gespürt werden, kann diefs nicht unwahrscheinlich darauf geschoben werden, dafs die Haut der rechten Hand wegen häufigeren Gebrauches unstreitig etwas dicker, als die der linken ist. Wenn Druck stärker l. als r. gespürt wird, so reicht diese Erklärung nicht mehr aus, indem eine gröfsere oder geringere Dicke der Oberhaut die Perception des Drucks nicht wesentlich abändert, und der Unterschied zu Gunsten von l. bei Weber's Versuchen sich nicht blofs auf der Hand, sondern auch der Fufssohle und dem Schulterblatte zeigte. »*Itaque*, sagt Weber, *quia alia explicatione caremus, vero simile est, diversitatem illam in nervorum sentientium structura positam esse. Quemadmodum enim musculi dextri lateris musculis sinistri crassiores adeoque robustiores sunt, ita nervos sensorios sinistri lateris nervos dextri lateris sensibilitate superare non repugnat.*«

Man wird nun auch beim Gehör zu fragen haben: hängt der Unterschied zwischen l. und r. von einem in dem äufsern Aufnahmeorganen des Schalles oder einem in der Structur und Empfindlichkeit der Nerven begründeten Unterschiede ab, und ferner, ist er ein angeborener oder erworbener.

Diese Fragen weifs ich bis jetzt nicht sicher zu entscheiden. Es ist die Vermuthung gegen mich geäufsert worden, das wohl das, im Ganzen häufigere, Schlafen des Menschen auf der rechten Seite eine Verschiedenheit in den Druck- oder Wärmeverhältnissen der Ohren mitführen könne, welche jene Verschiedenheit zur Folge habe. Auch ist diefs nicht gerade unwahrscheinlich; ich habe aber bisher keine hinreichend ausgedehnten und genauen Notizen zu erlangen vermocht, um einer durchschnittlichen Coïncidenz in dieser Hinsicht versichert zu seyn.

Man hat ferner die Vermuthung geäufsert, dafs vielleicht eine, sey es durch jenes Verhältnifs beim Schlafen, sey es *sonst wie* entstandene, Ungleichheit in der Absonderung *des* Ohrenschmalzes das ungleich deutliche Hören l. und r.

bewirke, so dafs das im Durchschnitt stattfindende schlechtere Hören r. nur von einer gröfseren Verstopfung des rechten Ohres mit Ohrenschmalz abhänge.

Indessen blieb bei mir und einem andern Individuum die Ungleichheit dieselbe auch nach bestmöglichster Ausräumung der Ohren. Um aber den Zweifel bestimmter zu beseitigen, dienten folgende Versuche, für deren Anstellung ich Prof. Ruete verpflichtet bin.

Nachdem die aus 10 Individuen bestehende Abtheilung von Studirenden, von der S. 504 die Rede war, mittelst des Schallpendels geprüft, und dabei das angegebene Resultat erhalten war, 7 stärker l. als r., 2 klarer l. als r., 1 gleich gut l. und r. Hörende, wurden beide Ohren derselben Individuen von Prof. Ruete mittelst des Ohrenspiegels untersucht. Unter den 7 Individuen, welche l. stärker als r. hörten, zeigten sich bei 3 beide Ohren gleich rein; auch fand sich diefs so bei Untersuchung der Ohren Prof. Ruete's selbst, der ebenfalls stärker l. als r. hört, durch seinen Assistenten. Bei 2 waren beide Ohren etwas und zwar merklich gleich unrein; bei 1 war das linke, bei 1 das rechte Ohr etwas unreiner als das andere. Unter den 2 Individuen, welche klarer l. als r. hörten, waren bei 1 beide Ohren merklich ganz rein; bei 1 beide ein wenig, aber gleich, unrein; bei dem 1 Individuum, welches gleich auf beiden Ohren hörte, waren beide etwas unrein, r. mehr als l.

Hiernach kann in ungleicher Verstopfung der Ohren mit Ohrenschmalz nicht der fragliche Grund gesucht werden; und ich mufs mich für jetzt begnügen, das Factum des Unterschieds mit jenem *wahrscheinlichen* Grunde zu notiren, ohne einen *sichern* Grund dafür angeben zu können.

Es würde nicht ohne Interesse seyn, eine der vorigen entsprechende Untersuchung auf das Sehvermögen beider Augen anzuwenden. Allerdings besitzen wir schon eine, auf Benutzung der Register des Optikus Taucher in Leipzig gegründete, schätzbare Untersuchung, welche hieher bezogen werden kann, von E. H. Weber in der, unter

Holke's Namen erschienenen, aber dem sachlichen Inhalt nach ganz von **Weber** abhängigen Dissertation: »*Disquisitio de acie oculi dextri et sinistri in mille ducentis hominibus sexu, aetate et vitae ratione diversis examinata. Lipsiae* 1830, deren, in der Dissertation selbst weiter specificirtes, Gesammtresultat dieses ist: *Ex* 1450 *hominibus cujusvis aetatis, sexus, ordinis et opificii, qui a Cl. Taubero vitra acceperunt ocularia, mille satis aequaliter oculo utroque cernebant. In* 415 *vere hominibus, qui inaequalitatis hoc vitio circa oculos premerentur, myopesque simul essent,* 248 *reperiebantur brevius in sinistro quam in dextro cernentes, nec nisi* 167 *in quibus inversa ratio obtineret. In* 254 *hominibus, in quibus singulis eadem adesset oculorum inaequalitas, simul vero presbyopiae vitium adjunctum,* 137 *a dextro et* 117 *a sinistro oculo graviorem offerebant presbyopiam. Igitur in myopibus sinister, in presbyopibus vero dexter oculus deterior foret, itaque in utroque casu dexter longinquius cernens. Veruntamen quisque intelligit, ad haec confirmanda opus adhucdum esse majore observationum copia, eaque in sanis quidem instituenda, vitro oculari minime indigentibus.*«

Inzwischen bezieht sich diese Untersuchung vielmehr auf die Sehweite als die Helligkeit beider Augen. Ich traf aber bei meinen Untersuchungen über das binoculare Sehen auf eine Mehrzahl von Individuen, welche durch abwechselnden Schlufs eines und des andern Auges oder durch Auseinanderschieben des Doppelbildes eines weifsen Feldes auf schwarzem Grunde eine gröfsere Helligkeit des einen als andern Auges constatirten und fing selbst an, gelegentlich weitere Beobachtungen darüber anzustellen, indem ich viele Individuen veranlafste, zuzusehen, ob ihnen Tages beim Blick in den Himmel oder Abends auf den Milchglasschirm einer brennenden Lampe das Gesichtsfeld heller bei Schlufs des einen oder andern Auges erscheine. Auch hier fand sich ein nicht unerhebliches Uebergewicht zu Gunsten des linken Auges. Aber ich führe mit Fleifs keine Zahlen an, weil sich mir bald die Ueberzeugung aufdrang, dafs blofs

gelentliche Versuche zu nichts Sicherm führen können und ich jenes Resultat nicht für zuverlässig halte. Es ist schwer, vielen Personen begreiflich zu machen, dafs es sich nicht um Deutlichkeit, sondern Helligkeit handle; beide Augen müssen sorgsam vor ungleicher Ermüdung geschützt, unter gleichen Lichteinflufs gebracht und unter verschiedenen Umständen wiederholt geprüft werden, was Alles nicht durch blofs gelegentliche Versuche mit Diesem und Jenem geschehen kann. Aufserdem kann eine solche Untersuchung unstreitig nur Interesse haben, wenn sie mit Rücksicht auf die Frage geführt wird, wiefern die vorkommenden Ungleichheiten vielmehr auf ungleicher Verdunkelung der durchsichtigen Augenmedien oder ungleicher Empfindlichkeit der Netzhaut beruhen, was die Zuziehung des Augenspiegels, der entoptischen Schattenbilder und sonstigen diagnostischen Hülfsmittel voraussetzt, mit denen ich nicht hinreichend vertraut bin; daher ich für angemessen halte, eine solche Untersuchung Vorstehern physiologischer Institute und klinischer Augenanstalten zu empfehlen, welche eine gröfsere Anzahl junger Leute dabei zuziehen, erforderlich anleiten und mit den nöthigen Hülfsmitteln versehen können.

Aufser der Helligkeit der Augen kann auch das Farbensehen und die Ermüdungsfähigkeit derselben verschieden seyn, was sich sehr gut durch Erzeugung von Doppelbildern auf die in meiner Abhandlung über das binoculare Sehen [1]) angegebene Weise ermitteln läfst; und unstreitig wird es dienlich seyn, die Untersuchung hierüber mit der über die ungleiche Helligkeit der Augen zu verbinden.

1) Abhandl. d. sächs. Soc. phys.-math. Cl. V. S. 375 ff. 413 ff.

XIII. *Ueber die Empfindlichkeit des menschlichen Ohres für Höhe und Tiefe musikalischer Töne;* *von F. Fessel.*

In meinem ersten Aufsatz über obigen Gegenstand [1]) hat sich leider ein Druckfehler eingeschlichen. S. 190 Z. 12 v. oben muſs es heiſsen »war die höhere.« Ich hatte, um sicher zu gehen, vielleicht zu viele Versuche mit Anwendung höherer und tieferer Hülfsgabeln und mit Zuziehung von verschieden hörenden Personen angestellt. Der für diese Annalen bestimmte Artikel war ursprünglich zu lang, und wurde in der Reinschrift um mehr als die Hälfte verkürzt. Daher obiger Schreibfehler.

Unter andern hatte ich auch folgende Bemerkung gestrichen, welche doch vielleicht von Wichtigkeit seyn könnte. Alle im Handel vorkommenden neuen Stimmgabeln, welche mir bisher zur Prüfung übergeben wurden, waren durchaus unrichtig. Soll der bisherige Wirrwar in der Musik endlich aufhören, so werden, die Physiker darüber wachen müssen, daſs die jetzt allgemein angenommene Stimmung auch unverändert erhalten werde. Um auch auſserhalb meiner Wohnung, wo mir kein Sekundenpendel zu Gebote steht, Stimmgabeln mit mathematischer Genauigkeit prüfen zu können, befolge ich folgende Methode.

Ich besitze eine zuverlässige Taschenuhr, deren Sekundenzeiger in der Sekunde 5 Sprünge macht. Die Unruhe derselben macht also in einer Sekunde $2\frac{1}{2}$ ganze Schwingung, was wegen der verschiedenen Accentuation des *Hin-* und *Herganges* dem Gehöre die Beobachtung einer Sekunde erschwert. Ich habe mir deshalb eine Hülfsgabel so gestimmt, daſs sie mit der pariser Normalgabel in der Sekunde genau 5 Schwebungen macht. Jetzt kann ich also die Fünftel-Sekunden als Zeiteinheit betrachten, und brauche mich um die Dauer einer Sekunde nicht mehr zu kümmern.

1) Im Hefte I. dieses Bandes S. 189.

Jede Gabel, welche mit meiner Hülfsgabel Schwebungen macht, die mit den Schlägen meiner Taschenuhr isochron sind, ist richtig, alle andern sind unrichtig.

Wenn die Physiker es sich angelegen seyn liefsen, die einmal angenommene Stimmung unverändert zu erhalten, so würden sie auch die Vervollkommnung der musikalischen Instrumente wesentlich befördern, indem jedes Instrument, wenn es auf Vollkommenheit Anspruch machen soll, für eine ganz bestimmte Stimmung gebaut seyn mufs. Soll z. B. ein guter Flügel tiefer gestimmt werden, und dabei alle früheren guten Eigenschaften behalten, so müssen entsprechend dickere Saiten gewählt werden. Die richtige Auswahl der Saiten mufs aber um so besser gelingen, je mehr sie durch lange Erfahrung unterstützt wird.

XIV. *Ueber die Beobachtung einiger Polarisations-Erscheinungen in organischen Substanzen; von Wilhelm Steeg, Optiker in Bad Homburg.*

Ich erlaube mir hier auf eine Erscheinung aufmerksam zu machen, welche, meines Wissens, bis jetzt noch keine öffentliche Erwähnung gefunden hat.

Mit dem Schleifen und Präpariren polarisirender Mikroskop-Objecte beschäftigt, untersuchte ich auch dieselben mittelst des neuen Nörremberg'schen Polarisations-Instrumentes und fand zuerst in dem Perlmutter, in der Schale von *Unio margaritifera* und andern Muscheln, ein zweiaxiges Ringsystem, wie man dasselbe in senkrecht auf die Mittellinie geschliffenen Krystallplatten, erblickt [1]).

Durch diese Erscheinung aufmerksam gemacht, unter-

1) Analoge Structuren, jedoch mehr denen einaxiger Krystalle verwandt, sind von Brewster an den Krystall-Linsen verschiedener Thiere beobachtet worden (*Phil. Transact.* 1816 und 1837). P.

suchte ich auch andere organische Substanzen und fand meine Vermuthung bestätigt, auch in diesen ähnliche Erscheinungen zu finden. Namentlich fand ich diefs in durchsichtigem Horn, Schildkröt, Federkielen, Hausenblase, Hornhaut des Auges etc.

In Letzterer und in dünnen, an der Luft getrockneten Blasen und Därmen verschiedener Thiere, sieht man jedoch, eben wegen ihrer Dünnheit und geringerer Doppelbrechung, nur die beiden hyperbolischen schwarzen Büschel, ähnlich wie in ganz dünnen Glimmerblättchen. Legt man aber mehrere solcher dünnen Blättchen von Thierblase in gleicher Richtung aufeinander, indem man so die Dicke vermehrt, so treten alsdann auch farbige Curven auf.

Die farbigen Lemniscaten und schwarzen Büschel erscheinen jedoch nicht mit derselben Regelmäfsigkeit wie in Krystallen, in Folge der unregelmäfsig übereinander gelagerten einzelnen Schichten solcher Substanzen. Nichtsdestoweniger treten diese Ringsysteme, namentlich in dem oben erwähnten Polarisations-Instrumente unverkennbar und mit demselben Charakter der Doppelbrechung auf, wie in Krystallen.

Unter diesen angeführten organischen Substanzen habe ich bis jetzt nur optisch negative gefunden.

Bemerkenswerth ist ferner, dafs während in zweiaxigen Krystallen es bekanntlich nur eine Richtung, die Mittellinie, giebt, in welcher die beiden Axenbilder sichtbar sind, sich z. B. im Horn insofern eine Abweichung zeigt, dafs man die beiden Bilder sowohl im Längsschnitt als im Querschnitt desselben sieht.

Da die erwähnten Polarisations-Erscheinungen so ganz abweichend von denjenigen in Krystalllinsen der Augen sind, so habe ich hiermit nicht ermangeln wollen, auf diese Thatsache aufmerksam zu machen.

Dafs die erwähnten neuen Polarisations-Instrumente so wie die darauf bezüglichen Präparate bei mir zu haben sind, setze ich als bekannt voraus.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.

1860. ANNALEN *No.* 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXI.

I. *Ueber die Erregung stehender Wellen eines fadenförmigen Körpers; von Dr. F. Melde.*

(Zweite Abtheilung.)

Die nachfolgende Arbeit ist als die Fortsetzung derjenigen zu betrachten, welche in Pogg. Ann. Bd. 109, S. 193 von mir veröffentlicht wurde, und an welche sie sich mit dem 23. Paragraphen anschliefst, um leichter auf bereits Bekanntes hinweisen zu können. Sie konnte deshalb nicht früher jener ersten Abtheilung folgen, theils weil ich durch andere Arbeiten in Anspruch genommen war, theils weil ich vorher eine theoretische Untersuchung über den in Rede stehenden Gegenstand anstellen mufste, um nicht in der Auffassung und Erklärung vieler der nachfolgenden Erscheinungen Fehler zu begehen.

Aus dieser theoretischen Untersuchung sind bereits einzelne Resultate, ohne weiteren Nachweis ihrer Richtigkeit, in die vorliegende Arbeit aufgenommen, in der Voraussicht, dafs ich dieselben demnächst im Zusammenhange mit andern gefundenen, der Oeffentlichkeit übergeben werde. Um den Gegenstand dieser theoretischen Untersuchung jedoch vorläufig anzudeuten, sey bemerkt, dafs er die allgemeine Darstellung derjenigen Erscheinungen betrifft, welche theilweise schon bekannt wurden durch die Experimente mit Hülfe des Wheatstone'schen Kaleidophons, theilweise durch die in jeder Beziehung so interessante Abhandlung des Hrn. Lissajous in den *Ann. de chim. et de phys. Bd. LI, p.* 147. 1857.

In Betreff der ersten Abtheilung gegenwärtiger Untersuchung mufs ich zur Berichtigung anführen, dafs die Stimm-

gabeln, welche ich zu den Versuchen anwandte, nicht den Ton des $\overline{\overline{c}}$ sondern des $\overline{c}$ gaben. Es beeinträchtigt dieses jedoch nicht die bereits mitgetheilten Resultate in ihrer Richtigkeit und es ist nur nöthig, da wo durch Buchstaben Töne bezeichnet sind, diese eine Octave tiefer zu denken. Im folgenden gilt demnach als Gabelton das $\overline{c}$.

§. 23.

In der Fig. 6, Tab. II, Bd. 109 ist die Einrichtung versinnlicht, welche ich traf, um mit zweien Stimmgabeln zu experimentiren. Mit Hülfe dieser Einrichtung wird man die, im §. 19 angegebenen Resultate, von Neuem, mit gröfserer Leichtigkeit und Allgemeinheit bestätigt finden. Man drehe nämlich die eine der Stimmgabeln, etwa die rechte, in die Parallelstellung, die linke aber in die Transversalstellung. Besitzt nun der Faden eine *Hauptspannung*, so wird sich, beim Anstreichen der rechten Gabel, eine Anzahl halber Wellenlängen zeigen, welche eben jener Spannung entspricht, beim Anstreichen der linken Gabel dagegen, wird sich diese Zahl verdoppeln. Besitzt der Faden dagegen eine *Nebenspannung*, so wird sich die Anzahl der halben Wellenlängen in beiden Fällen gleich bleiben.

Die Leichtigkeit dieses Versuchs im Vergleich zu dem, im §. 19 angegebenen, besteht darin, dafs man nicht erst Drehungen vorzunehmen hat, um einmal die Gabel parallel das anderemal transversal auf den Faden schwingend zu machen, sondern dafs man von vornherein in den beiden Stimmgabeln eine parallel und eine transversal schwingende besitzt. Da es bei diesem Versuche wesentlich ist, dafs der Faden bei der Parallel- wie bei der Transversalstellung *dieselbe* Spannung besitzt, so wurde diefs bei dem Versuche mit *einer* Stimmgabel nur dadurch erreicht, dafs man im Stande war, den Ton zu *hören*, welchen der Faden seiner ganzen Länge nach gab, was jedoch nur noch bei der zweiten Hauptspannung möglich war. Bei der Anwendung zweier Stimmgabeln dagegen ist man von diesem Hören unabhängig gemacht, man kann mithin den Versuch

für eine beliebige Spannung anstellen, und hierin besteht seine Allgemeinheit.

§. 24.

Für die weitern Versuche benutzte ich zunächst den, in der Fig. 4 Tab. II Bd. 109 abgebildeten und §. 11 beschriebenen Apparat. Seine Einrichtung gestattete indeſs nur, eine bestimmte Fadenstrecke, deren Länge gleich der Länge des Radius, womit der Kreisbogen *AB* beschrieben war, der Untersuchung zu unterwerfen. Für die Folge wurde es nun wesentlich, Fadenstrecken verschiedener Länge benutzen zu können, und ich habe deshalb statt des bereits bekannten Apparats einen andern construirt, der diesen Anforderungen entspricht, und jenen wohl auch noch an Einfachheit übertrifft. Die Fig. 1 Taf. VIII versinnlicht diesen neuen Apparat. *A* und *B* stellen zwei ziemlich starke prismatische Holzstücke vor, welche rechtwinklich zu einander eingefügt sind, und so einen Winkelhaken bilden. Das Stück *B*, welches in der Figur horizontal liegend erscheint, ist bei *o* mit einem verticalen Loche durchbohrt, um in dasselbe die Stimmgabel einzuschrauben, welche übrigens ganz auf die im §. 11 angegebene Weise hergerichtet ist, und so festgeschraubt seyn muſs, daſs sie noch bequem eine Drehung um ihre Axe gestattet. In gleicher Höhe mit dem Punkte *m* ist das Holzstück *A* von vorn nach hinten mit einem horizontalen Loche durchbohrt, welches dazu bestimmt ist, eine Axe aufzunehmen, um welche sich die Leiste *C* drehen kann. Das Feststellen der Leiste *C* unter einem beliebigen Winkel gegen den Horizont wird durch die bei *r* vorgeschraubte Mutter bewirkt. Längs der Holzleiste *C* ist die Klammer *k* verschiebbar, welche die kleine Klemmschraube *l* trägt, um hierin das andere Ende des Fadens zu befestigen. Diese Einrichtungen des Apparats gestatten nun erstens: die Gabel beliebig um ihre Axe zu drehen; zweitens: den Faden durch die Drehung der Leiste *C* um die Axe *mr* beliebig gegen den Horizont zu spannen; drittens: durch die Verschiebung der Klammer *k* längs der Leiste *C* bald ein längeres bald ein kürzeres Fa-

denstück abzugränzen. Es wurde jedoch aufserdem noch wünschenswerth, den ganzen Apparat um eine horizontale Axe drehen zu können, und um diefs zu erreichen ist, senkrecht in das Stück *B* ein cylindrischer Zapfen horizontal eingelassen, dessen freies Ende in ein cylindrisches, die Schraubzwinge *D* horizontal durchbohrendes, Loch pafst, und hier mittelst der Mutter *s* angezogen werden kann. Der ganze Apparat ist also zunächst in der Schraubzwinge *D* und mit dieser etwa an einer Tischplatte befestigt. Noch sey bemerkt, dafs auf der vordern Seite der Leiste *C* ein Maafsstab, nach Centimetern abgetheilt, verzeichnet ist, um sofort eine bestimmte Fadenstrecke abzumessen und auch um auf der Länge des schwingenden Fadens bestimmte Orientirungspunkte zu haben.

§. 25.

Bisher war nur von solchen Schwingungen des Fadens die Rede, bei denen er eine *ganze* Anzahl halber Wellenlängen bildete. Die fortgesetzten Experimente lehrten mich zunächst solche kennen, bei denen diese Anzahl eine *gebrochene*. Diefs findet nämlich dann statt, wenn die Gabel *transversal* auf den Faden schwingt, also, wenn entweder der Faden horizontal läuft und die Gabel aus der, in der Fig. 1 gezeichneten Ruhelage um 90° herausgedreht wird, oder wenn der Faden vertical läuft und die Gabel beliebig steht.

Giebt man unter einer dieser Voraussetzungen dem Faden nun z. B. die dritte *Nebenspannung*, so zeigt er drei halbe Wellenlängen Fig. 2, *a* und schreitet man durch allmähliches Anziehen des Fadens von der dritten zur zweiten Nebenspannung fort, so zeigt derselbe bei diesen Uebergangsspannungen zwei halbe Wellenlängen und noch einen Bruchtheil einer halben Wellenlänge, der zunächst der Gabel liegt und um so kleiner wird, je mehr sich die Spannung der zweiten Nebenspannung nähert. Die Figuren 2, *b*, *c*, *d*, stellen den Faden in dreien Momenten dar, bei denen er gerade $(2+\frac{3}{4})$, $(2+\frac{1}{2})$, $(2+\frac{1}{4})$ halbe Wellenlängen bildet; die Knotenpunkte rücken hierbei immer näher an das Ende *m* heran, bis endlich, wenn die zweite

Nebenspannung erreicht ist, o_1 mit m zusammenfällt. Bei diesem Uebergange erkennt man ferner ein sehr deutliches Ab- und Zunehmen in den Elongationsweiten der halben Wellenlängen, nämlich: von der dritten Nebenspannung an nehmen die Elongationen sehr rasch ab, bis zu dem Momente, wo er $(2 + \frac{1}{2})$ halbe Wellenlängen bildet, und von hier an wiederum zu, bis die zweite Nebenspannung erreicht ist.

Schreitet man von der zweiten zur ersten Nebenspannung fort, so zeigt der Faden bei den Uebergangsspannungen eine halbe Wellenlänge und noch einen Bruchtheil einer halben Wellenlänge, wie die Figuren 3, *b*, *c*, *d*, versinnlichen, für die Momente, wo er gerade $(1 + \frac{3}{4})$, $(1 + \frac{1}{2})$, $(1 + \frac{1}{4})$ halbe Wellenlängen bildet. Man erkennt wiederum ein Abnehmen der Elongationen von der zweiten Nebenspannung an bis zu dem Punkte, wo er $(1 + \frac{1}{2})$ halbe Wellenlängen zeigt und von hier an ein Zunehmen bis zur ersten Nebenspannung.

Geht man über die erste Nebenspannung hinaus, so zeigt der Faden nur noch einen Bruchtheil einer halben Wellenlänge, wie die Figuren 4, *b*, *c* versinnlichen für die Momente, wo dieser Bruchtheil gleich $\frac{3}{4}$ und $\frac{1}{2}$ ist. Geht man noch über die der Fig. 4, *c* entsprechende Spannung hinaus, so werden sich begreiflicher Weise die Figuren nicht mehr von der Figur 4, *c* unterscheiden, wiewohl man die weitern Bruchtheile einer halben Wellenlänge kleiner als $\frac{1}{2}$ zu betrachten hat.

Man wird nach dem Gesagten die Erscheinungen voraussehen, welche stattfinden, wenn man von einer niedrigeren Spannung, wie etwa von der fünften Nebenspannung, ausgegangen wäre und diese Spannung successiv in die vierte, dritte u. s. w. Nebenspannung übergeführt hätte.

Um eine Erklärung abzugeben für das Ab- und Zunehmen der Elongationsweiten, beachte man folgendes: Der eine Endpunkt m des Fadens ist kein fester Punkt, sondern er schwingt zwischen bestimmten Gränzen α und β Fig. 2; *b* hin und her, deren Weite von der Schwingungsweite der

Gabel abhängt. Bei derjenigen Spannung nun, wo der Faden $(n+\frac{1}{2})$ halbe Wellenlängen bildet, wird die Elongationsweite, welche den Schwingungsmaximis (nämlich den Mittelpunkten der halben Wellen) entspricht, gleich seyn müssen der Elongationsweite des Punktes m, gleich $\alpha\beta$, da ja der Punkt m in diesen Fällen der Mittelpunkt einer halben Wellenlänge ist. Diese Eigenschaft verliert aber der Punkt m bei solchen Spannungen, wo der Faden nicht genau $(n+\frac{1}{2})$ halbe Wellenlänge bildet, seine Elongationsweite $\alpha\beta$ entspricht demnach der Elongationsweite solcher Punkte, die gleichweit rechts oder links von den Schwingungsmaximis entfernt liegen, die Elongationsweiten der letztern müssen demnach gröfser seyn als $\alpha\beta$.

Zugleich leuchtet noch ein, dafs die Zeichnungen der Figuren 2, a; 3, a; 4, a; der Wirklichkeit nicht vollständig entsprechen, indem ja auch in diesen Fällen der Punkt m kein Punkt der Ruhe ist, sondern dafs z. B. die Fig. 3, a nur den Moment darstellt, in welchem der Knotenpunkt o_1 sehr nahe an m gerückt ist. Nur mit Rücksicht auf diese Erklärungsweise kann man also von einer *ganzen* Anzahl halber Wellenlängen bei den Nebenspannungen reden.

§. 26.

Da die Nebenschwingungen bei der *Parallelstellung* der Gabel ebenfalls sichtbar sind, so liefs sich voraussehen, dafs die im vorigen Paragraphen angeführten Erscheinungen auch bei dieser Stellung der Gabel auftreten würden. Da bei den Uebergangsspannungen, wie im vorigen Paragraphen nachgewiesen, die Elongationen sehr rasch abnehmen, da ferner bei der Parallelstellung der Gabel eine viel geringere Componente transversal auf den Faden wirkt, wie bei der Transversalstellung, so war es leicht zu erklären, warum sich die dem vorigen Paragraphen analogen Erscheinungen jetzt bei der Parallelstellung nicht unmittelbar mit dem Auge verfolgen liefsen und es lag der Gedanke nah, dafs diefs mit Hülfe eines Papierreiterchens gelingen müfste. Da aber Papierreiter auf einem Faden, wegen der vorhandenen Fäserchen, sich nicht frei genug bewegen können, so ver-

tauschte ich den Faden mit einer dünnen Darmsaite (Violin *e*). Bevor ich jedoch die gewonnenen Resultate anführe, mufs ich zunächst erwähnen, dafs das anzuwendende Papierreiterchen so leicht wie möglich seyn mufs, da ein schwereres, den Knotenpunkten eine andere Lage ertheilt, wie der Fall seyn würde, wenn die Saite ganz frei schwänge oder doch nur sehr wenig belastet wäre. Ferner ist darauf hinzuweisen, dafs die Knotenpunkte an den Stellen liegen, wo das Reiterchen einmal rechts, das anderemal links in der Nachbarschaft aufgesetzt, sich in entgegengesetzter Richtung bewegt. Dieses entgegengesetzte Bewegen kann aber seyn, entweder beiderseits nach der betreffenden Stelle hin oder beiderseits von ihr hinweg; in beiden Fällen ist die betreffende Stelle ein Knotenpunkt und es gelten in dieser Beziehung dieselben Betrachtungen, welche in einer frühern Arbeit von mir (Pogg. Ann. Bd. 109, S. 43) über die Knotenlinien angestellt wurden.

Ich spannte nun bei der Parallelstellung der Gabel ein Stück der Saite gleich 45 Centim. horizontal aus, und gab ihr die dritte Nebenspannung, was ich nach dem Frühern (§. 17) dadurch erreichte, dafs ich jene 1. *Octave* und 1. *Quinte* tiefer stimmte als $\bar{c}$. Von dieser Spannung aus schritt ich allmählich bis zur zweiten Nebenspannung (ersten Hauptspannung) fort, und stimmte die Saite zunächst so, dafs sie nur noch 1 *Octave* und 1 *Quarte* tiefer war als $\bar{c}$. Es zeigte sich nun folgendes: Sobald das Reiterchen nahe beim Punkte *m* Fig. 5 Taf. VIII aufgesetzt wurde, bewegte es sich beim Anstreichen der Gabel von *m* weg und blieb auf einem Punkte o_1 liegen, der von *m* um 12 Centim. entfernt war, brachte ich das Reiterchen etwas links von diesem Punkte o_1 an, so lief es abermals nach o_1 hin, somit war o_1 als ein Knotenpunkt nachgewiesen. Zwischen diesem Punkte o_1 und dem Punkte *l* in der Mitte liegt ein Punkt, der in Fig. 5 Taf. VIII mit o_2 bezeichnet ist; wurde das Reiterchen in dessen Nachbarschaft rechts und links aufgesetzt, so bewegte es sich beidemal von ihm hinweg, mithin war auch o_2 ein Knotenpunkt, der von o_1 und *l*

um 16,5 Centim. entfernt lag. Hierauf wurde nun die Gabel um 90° herumgedreht, um sie transversal auf die Saite schwingen zu lassen, und dann zuzusehen, ob bei dieser Stellung die Lage der Punkte o_1 und o_2 dieselbe blieb, wie bei der Parallelstellung. Bei der, im Vergleich zu dem früher angewandten Seidenfaden, viel dickeren Seite, konnte ich nur ungefähr, selbst bei der Transversalstellung, die Lage der Knotenpunkte erkennen, und um sie genau zu bestimmen, wurde auch jetzt das Reiterchen benutzt, mit Rücksicht auf folgendes: Die Nebenschwingungen bei der Parallelstellung gehen nämlich meistens in einer Verticalebene bei der Transversalstellung dagegen in einer Horizontalebene vor sich. Diese letzteren Schwingungen würden nun das Reiterchen entweder leicht abwerfen, wenn seine Form nicht gerade günstig getroffen ist, oder es doch so unregelmäfsig bewegen, dafs man nicht mit Sicherheit die Knotenpunkte ermitteln könnte. Diefs wird aber ermöglicht, wenn man den ganzen Apparat um die Axe *s* herumdreht, bis die Schwingungsebene wieder vertical geworden ist. Der Versuch zeigte, dafs die Punkte o_1 und o_2 an *dieselben* Stellen zu liegen kamen wie bei der Parallelstellung.

Hiernach wurde ein zweiter Versuch angestellt, indem der Saite eine etwas höhere Spannung mitgetheilt wurde, dadurch, dafs ich sie *eine Octave* und nur noch *eine Terz* tiefer stimmte wie die Gabel. Es zeigte sich aber wiederum, dafs die Knotenpunkte näher an *m* heranrückten und sowohl bei der Parallelstellung wie bei der Transversalstellung an *dieselben* Stellen zu liegen kamen.

Auch ein dritter Versuch, bei dem die Saite *eine Octave* und *eine Sekunde* tiefer stimmte wie $\bar{c}$, ergab dieselben Resultate, wodurch also nachgewiesen ist, dafs auch bei der *Parallelstellung* der Gabel, der fadenförmige Körper sich in stehender Wellenbewegung mit einer gebrochenen Anzahl halber Wellenlängen befinden kann.

§. 27.

In der ersten Abtheilung gegenwärtiger Untersuchung

hatte sich ergeben, dafs bei allen Nebenschwingungen der fadenförmige Körper einen Ton gab, der unisono klang mit dem Tone der Stimmgabel, in unserem speciellen Falle also das $\bar{c}$. Dieser Satz wurde zunächst nachgewiesen für eine *ganze* Anzahl halber Wellenlängen, und es entstand die Frage, ob er auch bei den Fällen gültig war, welche in den beiden vorhergehenden §§. betrachtet wurden, nämlich bei einer *gebrochenen* Anzahl halber Wellen. Da ich in diesen Fällen, während die Saite schwang, keinen Ton vernahm, der von dem $\bar{c}$ verschieden war, so konnte diefs seinen Grund vielleicht darin haben, dafs die Intensität des Saitentons zu gering war, um aufs Gehör zu wirken, der Ton selbst konnte aber dann immerhin von $\bar{c}$ verschieden seyn. Die Annahme der Verschiedenheit wurde aber durch die genauere Beachtung der im vorigen §. angestellten Versuche als unstatthaft erwiesen. Bei dem ersten Versuche hatte ich die Saite so gespannt, dafs sie ihrer ganzen Länge nach schwingend eine Octave und eine Quarte tiefer klang als $\bar{c}$. Sollte sie also bei *derselben* Spannung das $\bar{c}$ selbst geben, so durfte, mit Rücksicht darauf, dafs die ganze Saite 45 Centim. lang war, von ihr nur ein Stück klingen $= 45 \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{4}$ Centim. d. h. ein Stück $= 16{,}8$ Centim. Die durch den Versuch sich ergebende Länge der Entfernung der beiden Knotenpunkte o_1 und o_2 betrug 16,5 Centim. Diese Entfernung der Knotenpunkte bestimmt aber die Länge einer Halbwelle und diese wiederum den Ton der ganzen Saite, sey es, dafs sie eine ganze oder gebrochene Zahl halber Wellen bildet. Da nun die, durch den Versuch sich ergebende, von der berechneten Halbwelle nur um 0,3 Centim. abweicht und da diese Abweichung als hinlänglich klein angesehen werden kann, um vernachlässigt zu werden, so folgt, dafs bei dem ersten Versuche der Ton der Saite, mochte er gehört werden oder nicht, gleich $\bar{c}$ war.

Dieselbe Uebereinstimmung in der Länge der berechneten Halbwelle und der durch den Versuch erhaltenen, ergab sich für die folgenden Spannungen des vorigen §., wo die Saite einmal eine Octave und eine Terz, das andere-

mal eine Octave und eine Sekunde tiefer stimmte wie $\bar{c}$ wodurch also nachgewiesen, dafs auch bei den Nebenschwingungen mit einer gebrochenen Anzahl halber Wellenlängen der fadenförmige Körper unisono klingt mit der Gabel.

§. 28.

Bis hierher war nur von derjenigen Untersuchung die Rede, welche sich bezog auf die Anzahl der schwingenden Theile des Fadens so wie auf den Zusammenhang, in welchem diese Anzahl steht mit dem Tone der Stimmgabel und dem Tone des Fadens, auf die *Natur* der Schwingungen des Fadens nämlich darauf, ob dieselben ebene Schwingungen oder nicht, wurde bis jetzt noch keine genügende Rücksicht genommen. Diese Natur hängt nun der Hauptsache nach ab von der Stellung der Gabel und der Lage des Fadens und um die Erscheinungen einzeln zu übersehen, will ich folgende Fälle unterscheiden: Nämlich welcher Natur sind die Fadenschwingungen

1) Bei der *horizontalen* Lage des Fadens und einer *beliebigen* Stellung der Gabel, wobei letztere jedoch hier wie im folgenden immer vertical bleibt.
2) Bei der *Parallelstellung* der Gabel und einer *beliebigen* Lage des Fadens.
3) Bei der *Transversalstellung* der Gabel und einer *beliebigen* Lage des Fadens.
4) Bei der *verticalen* Lage des Fadens und einer *beliebigen* Stellung der Gabel.
5) Bei einer *beliebigen* Stellung der Gabel und einer *beliebigen* Lage des Fadens.

Die in der Fig. 1 Taf. VIII gezeichnete Stellung der Gabel, bei welcher also die Linie *ml* mit der Zinkenebene zusammenfällt, und zugleich rechtwinklig steht auf der Ebene des Winkelhaken *AB*, möge als Anfangsstellung betrachtet werden, und ich will die Drehungswinkel der Gabel in dem Sinne zählen, in welchem, von oben gesehen, das Streichstäbchen sich wie der Zeiger einer Uhr bewegt. Hiernach ist ersichtlich, dafs bei einer vollen Umdrehung die

Gabel zweimal eine Transversal- und zweimal eine Parallelstellung erreicht. Ferner möge die in der Fig. 1 Taf. VIII gezeichnete horizontale Lage des Fadens als Anfangslage gedacht werden, und die Zählung des Drehungswinkels wieder in dem Sinne genommen werden, in welchem der Faden, von vorn gesehen, sich wie der Zeiger einer Uhr bewegt. Bei einer vollen Umdrehung würde also der Faden zweimal eine Vertical- und zweimal eine Horizontallage annehmen. Diese vollen Umdrehungen sind nun, begreiflicher Weise bei dem Apparate nicht möglich, weder bei der Gabel noch bei dem Faden, jedoch wird dieser Umstand die Auseinandersetzung der Erscheinungen nicht beeinträchtigen.

Da wir es ferner im folgenden mit Flächen und Curven zu thun haben, so mögen diese auf ein räumliches rechtwinkliges Coordinatenkreuz bezogen werden. Der Anfangspunkt dieses Coordinatenkreuzes falle mit dem Punkte m, die x Axe mit der Linie ml zusammen, die xz Ebene denke man sich weiterhin als eine durch ml und senkrecht zur Ebene des Winkelhakens AB gelegte Verticalebene. Diesen Annahmen gemäfs, wird die y Axe ihre horizontale Lage stets beibehalten, ebenso die xz Ebene, die x und z Axe dagegen so wie die xy und yz Ebene werden bei der Drehung des Fadens eine Drehung mit erleiden. Die positiven x mögen von m nach l hin gezählt werden; die positiven y von m aus nach der Seite hin, wo das Streichstäbchen bei einer Drehung der Gabel um 90° aus ihrer Anfangsstellung zu liegen kommt; die positiven z mögen bei der in der Fig. 1 Taf. VIII gezeichneten Lage gezählt werden, von m aus nach oben von der Gabel hinweg, wodurch auch ihre Lage bei einer andern Neigung des Fadens bestimmt ist.

Weiterhin sey bemerkt, dafs die nachfolgenden Versuche nur bei der ersten Hauptspannung angestellt wurden, da ich mich von vornherein überzeugt hatte, dafs bei den übrigen Hauptspannungen keine neuen Erscheinungen auftraten.

§. 29.

Während nun der Faden eine vollständige Doppelschwingung vollendet, wird er eine eigenthümliche im allgemeinen doppeltgekrümmte Fläche beschreiben, die wir füglich eine *Schwingungsfläche* nennen können; ein jeder Punkt des Fadens bewegt sich hierbei in einer Curve, die ich analog mit dem Namen *Schwingungscurve* bezeichnen werde. Für die vorläufige Beurtheilung der Schwingungsflächen wird es hinreichen, wenn ich dieselben durch Zeichnung darstelle in ihren Projectionen auf die xy und xz Ebene und wenn ich fernerhin noch für verschiedene Punkte des Fadens die betreffenden Projectionen der Schwingungscurven in der yz Ebene durch Zeichnung versinnliche. Um aber die Schwingungscurven während der Untersuchung gehörig deutlich dem Auge sichtbar zu machen, verfuhr ich einfach so, dafs ich Seidenfäden von dunkler Farbe benutzte, und auf denselben in bestimmten Abständen von 5 zu 5 Centim. mit Farbe feine weifse Punkte anbrachte. Bei der Anwendung eines mit einem feinen Silber- oder Golddraht übersponnenen Seidenfadens hat man zwar diese specielle Markirung einzelner Punkte nicht nöthig, da man schon durch den Reflex des Lichtes dieselbe erhält, aber es ist ein solcher Faden deshalb wiederum weniger zu den Versuchen empfehlenswerth, weil er eine zu grofse Steifigkeit besitzt.

§. 30.

Ad 1, §. 28.

Faden in der horizontalen Lage; Gabel in einer beliebigen Stellung.

Wenn der Faden genau eine Octave tiefer gestimmt wurde als die Gabel, also genau $= c$ und die Gabel befand sich in der *Anfangsstellung*, so schwang er in einer *Verticalebene* (xz Ebene). Die Schwingungscurven waren schwach gekrümmte zur Axe der x symmetrisch gelegene Curven, mit ihrer Convexität dem Punkte m zugekehrt. Diese Convexität verringerte sich mehr und mehr, je nachdem der beschreibende Punkt näher an dem Punkte l lag.

Für die Beurtheilung der ganzen Erscheinung ist die Fig. 6 Taf. VIII gezeichnet. Wurde der Faden etwa einen Viertelton tiefer gestimmt als c, so gelang es bei *schwachem* Anstreichen der Gabel, die angeführten Erscheinungen in der xy Ebene vor sich gehend zu sehen, meistens jedoch hörte in diesem Falle der Faden auf, ebene Schwingungen zu machen, und beschrieb eine eigenthümliche krumme Fläche, welche auf die xy Ebene projicirt, das Bild *einer* halben Welle darbot, Fig. 7, *a*, in ihrer Projection auf die xz Ebene dagegen *zwei* halbe Wellen zeigte, Fig. 7, *b*. Die Projectionen der Schwingungscurven auf die yz Ebene, waren mit Ausnahme derjenigen, welche der Mittelpunkt des Fadens beschrieb, und welche in der betreffenden Projection als horizontale Gerade erschien, lauter 8 ähnliche Curven. Für die Punkte α, β und β_1 sind diese Projectionen in Fig. 7, *c* dargestellt.

Aus der, im Eingange gegenwärtiger Arbeit erwähnten theoretischen Untersuchung, ergab sich, dafs die in Rede stehende Fläche dann bei der Bewegung des Fadens gebildet wird, wenn man voraussetzt, es sey dieser genöthigt, *zwei ebene* Wellenbewegungen zu gleicher Zeit auszuführen, von denen die eine mit *einer* halben Wellenlänge in der xy Ebene, die andere mit *zwei* halben Wellenlängen dagegen in der xz Ebene vor sich gehe, und wenn man weiterhin voraussetzt, dafs er diesen beiden Bewegungen gleichzeitig Folge leistet im Momente, wo er die Ruhelage passirt. Unter diesen Voraussetzungen erhält man als Gleichung der Fläche:

$$z = \pm \frac{2 r_2 \sin 2 \pi x}{r_1 \sin \pi x} \cdot y \cdot \sqrt{1 - \frac{y_2}{r_1^2 \sin \pi x^2}} \quad . \quad . \quad (1),$$

worin r_1 und r_2 die Elongationsweiten bedeuten, welche den Mittelpunkten der halben Wellen in der xz und xy Ebene entsprechen, und wobei ferner die Länge des Fadens als 1 betrachtet werden mufs. Die Fläche ist symmetrisch zur xz wie auch zur xy Ebene gelegen, und läuft zusammen einmal in einer mit der x Axe zusammenfallenden Geraden lm, das anderemal mit einer Geraden pq Fig. 7 *a*, Taf. VIII,

welche in der xy Ebene durch die Mitte von lm parallel mit der y Axe gelegt werden kann.

Streicht man dagegen *stärker* an, unter der beibehaltenen Voraussetzung, dafs der Faden etwas tiefer stimmt wie c, so ändert sich die Schwingungsfläche wesentlich ab. Sie ist nämlich jetzt symmetrisch gelegen in Beziehung auf eine Ebene, die man sich durch die x Axe gelegt denken kann unter einem Winkel mit der xy Ebene, welcher wächst mit der Stärke des Anstreichens. Die Projectionen auf die yz Ebene der den Punkten α, β und β_1 entsprechenden Schwingungscurven sind in der Fig. 8, a und b gezeichnet. Die Fig. 8, a stellt die Erscheinung dar, welche stattfindet, wenn sich die Symmetrieebene von der positiven y nach der positiven z Axe neigt, die Fig. 8, b dagegen, wenn sich die letztere beim Anstreichen von der positiven y nach der negativen z Axe neigt. Die Fläche hat hierbei die Eigenschaft in zweien Geraden zusammenzulaufen verloren; die Schwingungscurve, welche der Mittelpunkt α des Fadens beschreibt stellt eine Ellipse dar, die den Punkten β und β_1 entsprechenden Curven sind zwar auch noch 8 ähnliche Figuren aber nur in Beziehung auf *eine* durch sie gelegte Linie symmetrisch. Denken wir uns ferner durch die Mitte α eine Ebene senkrecht zur x Axe gelegt, so war die Fläche (1) auch symmetrisch zu dieser, die letztere Fläche dagegen hat diese Eigenschaft verloren.

Aus der theoretischen Untersuchung ergab sich, dafs diese Fläche gebildet wird von einem schwingenden Faden, der gezwungen ist, seiner *ganzen Länge* nach *elliptische* Schwingungen auszuführen, wobei die grofsen Axen der Ellipsen, welche die einzelnen Punkte beschreiben, mit der Symmetrieebene zusammenfallen, und der gleichzeitig gezwungen ist, mit *zwei* halben Wellenlängen *ebene* Schwingungen auszuführen, in einer Ebene, die durch die x Axe senkrecht zur Symmetrieebene gelegt werden kann. Es möge einstweilen unterbleiben, die Gleichung der zuletzt besprochenen Schwingungsfläche anzugeben, und ich wende mich zur Beschreibung derjenigen Flächen und Curven,

welche der Faden erzeugt, sobald nun die Gabel aus der Anfangsstellung herausgedreht wird.

Auch hierbei sind zunächst wiederum zwei Fälle zu unterscheiden, nämlich erstens der, wo der Fadenton genau gleich c, zweitens der, wo er etwas tiefer als c ist. Im ersten Falle beschreibt der Faden eine Fläche, deren Projection auf die xz Ebene *eine* halbe Welle, dagegen auf die xy Ebene *zwei* halbe Wellen darstellt, Fig. 9, *a* und *b*. Die Schwingungscurven stellen in ihrer Projection auf die yz Ebene, mit Ausnahme derjenigen, welche von dem Punkte α herrührt und welche eine *verticale Gerade* ist, lauter *Parabeln* vor, Fig. 9, *c*. Die Fläche unterscheidet sich von den beiden vorher betrachteten wesentlich dadurch, dafs sie eine ungeschlossene ist; ferner ist sie nur symmetrisch gelegen bezüglich der xy Ebene und kehrt mit dem zwischen α und m gelegenen Theile dem in der Richtung der negativen y Axe sehenden Beobachter die convexe, mit dem zwischen α und l gelegenen Theile dagegen die concave Seite zu.

Die theoretische Untersuchung ergab, dafs diese Fläche dann beschrieben wird, wenn der Faden genöthigt ist, zwei zu einander senkrechte *ebene* Schwingungsbewegungen zu machen, von denen die eine mit *einer* halben Welle in der xz Ebene, die andere, mit *zwei* halben Wellen, in der xy Ebene vor sich geht, wobei aber dieses erstere Bestreben erst auftritt, wenn der Faden vermöge der zweiten Bewegung sich im Maximo der Elongation befindet. Unter diesen Voraussetzungen erhält man als Gleichung der Fläche folgende:

$$y = r_2 \sin 2\pi x \left(1 - \frac{2z^2}{r^2{}_1 \sin \pi x^2}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Jemehr sich der Drehungswinkel der Gabel einem Winkel von 90° nähert, oder mit andern Worten, je näher die Gabel der Transversalstellung kommt, desto mehr nimmt die erstere Schwingungsbewegung ab, desto mehr die letztere zu, bis endlich, wenn die Transversalstellung erreicht ist, der Faden nur die letztere allein zeigt, und *zwei ebene*

halbe Wellen bildet, deren Ebene mit der xy Ebene zusammenfällt. Geht die Drehung in den zweiten Quadranten über, so finden dieselben Erscheinungen statt, wie im ersten, nur mit dem Unterschiede, daſs der Theil der Fläche, der zwischen α und m liegt, dem in der Richtung der negativen y Axe sehenden Beobachter die concave, der zwischen α und l gelegene Theil die convexe Seite zukehrt. Im dritten Quadranten ist wieder alles wie im ersten, ebenso im vierten wie im zweiten.

Wird zweitens der Faden etwas tiefer gestimmt als das c, so erhält man beim Herausdrehen der Gabel aus der Parallelstellung zunächst bei *schwachem* Anstreichen, eine Fläche, deren Projection in der xz Ebene gleich der in Fig. 9, a gezeichneten. Die Projectionen der Schwingungscurven auf die yz Ebene sind so geworden, wie die Fig. 10 Taf. VIII versinnlicht. Der Mittelpunkt α beschreibt wiederum eine *verticale Gerade*, die übrigen Punkte des Fadens liefern Curven, welche 8 ähnlich sind, zugleich aber eine parabolische Biegung erkennen lassen, also gewissermaſsen die Eigenschaften der Curven Fig. 7, c und der Fig. 9, c mit einander zu verbinden scheinen. Diese Schwingungsfläche entsteht dann, wenn der Faden genöthigt ist, zwei zu einander senkrechte *ebene* Schwingungsbewegungen auszuführen, die eine mit *einer* halben Welle in der xz Ebene, die andere mit *zwei* halben Wellen in der xy Ebene, wobei aber die erstere Bewegung in einem Momente auftritt, wo der Faden vermöge der zweiten Bewegung die Ruhelage verlassen, aber noch *nicht* das Maximum der Elongationsweite erreicht hat. Unter diesen Voraussetzungen erhält man zur Gleichung der Fläche:

$$y = r_2 \sin 2\pi x \left[\pm 2 \cos \pi\delta \frac{r_2 \sin 2\pi x}{r_1 \sin \pi x} \; z \sqrt{1 - \frac{z^2}{r_1^2 \sin \pi x^2}} + \sin \pi\delta \left(1 - 2\frac{z^2}{r_1^2 \sin \pi x^2}\right)\right],$$

oder wenn wir setzen $r_2 \sin 2\pi x = b$, $r_1 \sin \pi x = a$

$$y = b\left[\pm 2 \cos \pi\delta \frac{b}{a} \; z\sqrt{1 - \frac{z^2}{a^2}} + \sin \pi\delta \left(1 - 2\frac{z^2}{a^2}\right)\right] \quad (3),$$

worin δ die Phasendifferenz bedeutet, d. h. die Gröfse, welche angiebt, um wie viel Theile der Zeiteinheit, der Faden vermöge der zweiten Schwingungsart vorausgeeilt ist, im Momente, wo er vermöge der ersten Schwingungsart die Gleichgewichtslage passirt.

Streicht man dagegen stärker an, so ändert sich die Schwingungsfläche wesentlich ab, und man erhält zu Schwingungscurven in der Ebene yz aufser der, welche die Mitte des Fadens beschreibt, und welche eine Ellipse ist, lauter Figuren, wie in der Fig. 11 bei β und β_1 dargestellt ist. Die Fläche ist bezüglich auf *keine* Ebene symmetrisch. Sie entsteht, wenn der Faden vermöge der ersten Schwingungsart genöthigt ist, *elliptische* Schwingungen auszuführen, vermöge der zweiten aber *ebene* Schwingungen, deren Ebene zusammenfällt mit einer durch die x Axe und die kleine Axe der von α beschriebenen Ellipse gelegten Ebene. Unter denselben Voraussetzungen haben wir aber auch schon die durch die Fig. 8, *a* und *b* versinnlichte Fläche entstehen sehen; bei jener Fläche Fig. 8 ist aber der Werth von δ ein anderer, auf welche Erörterungen ich hier jedoch nicht näher eingehen will.

§. 31.

Ad 2. §. 28.

Die Gabel in der Parallelstellung, *der Faden in einer beliebigen Lage.*

Wurde der Faden genau $= c$ gestimmt, so schwang er, wie bekannt, bei der horizontalen Lage in einer Verticalebene. Bei dem Herausdrehen aus der horizontalen Lage bis allmählich in die verticale, behielt er dieselbe Schwingungsart bei, so lange die Neigung nicht gröfser als etwa 60° bis 70° betrug. Wurde der Drehungswinkel gröfser, so konnte ich die in Fig. 12, *a* dargestellte Erscheinung deutlich wahrnehmen. Nämlich die rechte obere Hälfte ebenso die linke untere schien gleichsam verbreitert zu seyn und diese Verbreiterung ging beim Vergröfsern des Drehungswinkels in ein Auseinandertreten der betreffenden

Theile des Fadens über, wie die Fig. 12, *b* versinnlicht. Je näher der Faden der verticalen Stellung kam, desto mehr vergröfserte sich dieses Auseinandertreten, desto kleiner wurde die der halben Welle zugehörige Elongationsweite, bis endlich, wenn die verticale Lage erreicht war, letztere gleich Null geworden, und nunmehr der Faden *zwei* ebene halbe Wellen bildete, deren Ebene mit der Verticalebene (xz) zusammenfiel.

Ging die Drehung des Fadens in den zweiten Quadranten über, so erhielt man ganz dieselben Erscheinungen, nur mit dem Unterschiede, das jetzt das Auseinandertreten links oben und rechts unten stattfand. Der dritte Quadrant zeigte alles wiederum wie der erste, ebenso der vierte wie der zweite.

Wir sehen also hier offenbar das Bestreben des Fadens zwei Schwingungsarten zugleich auszuführen, nur in anderer Weise als es im vorigen §. sich gezeigt hatte. Die richtige Auffassung der zuletzt betrachteten Schwingungsart ergab sich jedoch erst aus der aufmerksamen Betrachtung der Erscheinungen, welche bei dem Falle 5 §. 28 auftraten, nach deren Auseinandersetzung ich auf den jetzigen Fall zurückkommen werde.

Wurde der Faden etwas tiefer gestimmt wie *c*, so konnte ich durch stärkeres und schwächeres Anstreichen alle die Schwingungsarten hervorbringen, die ich im vorigen §. angegeben.

§. 32.

Ad 3, §. 28.

Gabel in der Transversalstellung, Faden in einer beliebigen Lage.

In diesem Falle zeigte der Faden, wenn er genau $= c$ gestimmt war, *zwei* halbe Wellenlängen, deren Ebene stets mit der xy Ebene zusammenfiel. Oft jedoch gingen diese ebenen Schwingungen, namentlich bei stärkerem Anstreichen, in elliptische und kreisförmige über.

§. 33.

Ad 4, §. 28.

Faden in der Verticallage, Gabel in einer beliebigen Stellung.

Dieser Fall bietet die Erscheinungen dar, welche überhaupt bei der Transversalstellung der Gabel auftreten. Da der Faden auch von Transversalschwingungen der Gabel erregt wird, wenn er horizontal liegt, und die Gabel um 90° aus der Anfangsstellung gedreht ist, so wird man bei letzterer Transversalstellung dieselben Erscheinungen auftreten sehen, welche jetzt als speciell dem Falle 4 §. 28 angehörig auseinander gesetzt werden sollen. In diesem Falle werden die Erscheinungen andere, wenn die *Länge* des Fadens sich ändert. Zunächst nahm ich Fadenstrecken, deren Länge über 35 Centim. betrug und fand, dafs bei der ersten Hauptspannung der Faden bei schwächerem Anstreichen *zwei ebene* halbe Wellen bildete, deren Ebene mit der Zinkenebene der Gabel zusammenfiel und mit dieser sich drehte. Bei stärkerem Anstreichen gingen die Schwingungen über in elliptische und kreisförmige. Wurde die Länge des Fadens geringer genommen als 35 Centim., so erhielt ich nur bei ganz schwachem Anstreichen die soeben angegebenen Erscheinungen. Bei stärkerem Anstreichen zeigte der Faden wieder zweierlei Schwingungsarten zu gleicher Zeit, nämlich zu der eigentlichen Schwingungsart nach zwei halben Wellen, trat die mit einer halben Welle hinzu. Die Schwingungsfiguren waren aber nunmehr gänzlich verschieden von denen, welche wir bisher kennen lernten. Die Fig. 13 Taf. VIII stellt die den Punkten β und β_1 zugehörigen Schwingungscurven dar. Der Punkt α beschrieb stets eine, mit der Zinkenebene der Gabel zusammenfallende horizontale Gerade, für den Fall, dafs ich durch gleichmäfsiges Anstreichen die einmal vorhandene Schwingungsart festzuhalten im Stande war. Gelang dieses nicht, so rotirte die ganze Schwingungsfläche um die Axe des Fadens und dann fiel auch die vom Punkte α beschrie-

bene Gerade nicht mehr mit der Zinkenebene zusammen, wiewohl sie immer horizontal blieb. Auch änderten sich bei dieser Rotation der Schwingungsfläche die Schwingungscurven in ganz gesetzmäfsiger Weise ab, welche ich jedoch nicht wohl genauer auseinandersetzen könnte, ohne auf theoretische Betrachtungen näher einzugehen. Es sey nur im Voraus erwähnt, dafs die eigenthümlichen hier in Rede stehenden Schwingungsflächen und Schwingungscurven dann erzeugt werden, wenn der Faden seiner *ganzen Länge* nach *ebene* Schwingungen vollbringt und zu gleicher Zeit genöthigt ist bei der Abtheilungsart nach *zwei* halben Wellen, *elliptische* oder *kreisförmige* Bewegungen zu machen.

Zugleich war in diesem vierten Falle folgende Erscheinung von Interesse. Angenommen die Länge des Fadens betrüge 30 Centim., so beträgt die Länge der Halbwelle 15 Centim. Nahm ich nun die Länge des Fadens gleich 60 Centim. und gab ihm nicht die erste Hauptspannung (zweite Nebenspannung) sondern die zweite Hauptspannung (vierte Nebenspannung) so zeigte die obere Hälfte desselben die oben angegebenen Erscheinungen, ebenso die untere, die Mitte des Fadens bildete aber einen eigentlichen Knoten*punkt*. Es waren also dreierlei Schwingungsarten vorhanden: erstens, die Abtheilungsart nach *vier* halben Wellen jede = 15 Centim. (gemäfs der vierten Nebenspannung), zweitens: die Abtheilungsart nach *zwei* halben Wellen, jede = 30 Centim, (gemäfs der zweiten Hauptspannung); drittens: die Abtheilungsart, wonach die kreisförmigen Schwingungen der beiden untern Viertel des Fadens mit den ebenen Schwingungen der unteren Hälfte desselben, und ebenso die kreisförmigen Schwingungen der beiden obern Viertel mit den ebenen der obern Hälfte desselben sich vereinigten. Die Schwingungsfläche lief also zwischen dem ersten und zweiten ebenso zwischen dem dritten und vierten Viertel in eine horizontale Grade, in der Mitte dagegen in einen Punkt zusammen.

Bei allen Hauptspannungen nun, also bei allen *graden* Nebenspannungen, wird man diese Erscheinungen verfolgen

können, so z. B. wird sich bei der fünften Hauptspannung (zehnten Nebenspannung) der Faden in 5 Theile theilen, von denen je zwei durch einen Knotenpunkt geschieden sind, zugleich aber wird man in jedem dieser Theile die oben erwähnte vereinigte Schwingungsart der kreisförmigen und ebenen Schwingungen erblicken. Gab ich aber dem Faden eine *ungerade* Nebenspannung, so trat in diesem Falle nicht nur nicht die zuletzt erwähnte interessante Erscheinung auf, sondern der Faden zeigte überhaupt auf seiner ganzen Länge nur *eine* Schwingungsart, mochte ich diese Länge so grofs genommen haben als ich wollte; bei der fünften Nebenspannung also konnte ich keine andere Abtheilungsart erkennen als die nach fünf halben Wellenlängen. Der Grund, weshalb die geraden und ungeraden Nebenspannungen, wesentlich verschiedene Erscheinungen zeigen, ist leicht einzusehen. Die ganzen Erscheinungen, welche wir überhaupt in dem §. 29 u. f. kennen lernten, sind blofs hervorgegangen aus dem Bestreben des Fadens einen bestimmten Ton und die nächst höhere oder tiefere Octave desselben gleichzeitig ertönen zu lassen. Nach dem Gesetze von der Theilungsart einer Saite bei den harmonischen Tönen leuchtet aber ein, dafs dieses nur dann möglich ist, wenn die Anzahl der halben Wellen, mit denen dieselbe schwingt, eine *gerade* ist. Ist diese Anzahl dagegen *ungerade*, so wird nie die *untere* Octave mit erklingen können; bei der dritten Nebenspannung z. B. wird also der Faden nie eine Abtheilungsart machen können, welche durch die Fig. 14 Taf. VIII angedeutet ist.

§. 31.

Ad 5, §. 28.

Gabel in einer beliebigen Stellung, Faden in einer beliebigen Lage.

Dieser Fall als der allgemeinste wird alle Erscheinungen die wir im Vorigen einzeln kennen lernten, zeigen müssen es kommt mir daher nur darauf an, das hervorzuheben, was etwa zu den vorhandenen Erscheinungen noch als neu hinzukommt. Wir haben Schwingungsflächen kennen gelernt,

welche dadurch erzeugt wurden, dafs der Faden zweier *rechtwinklig* zu einander gerichteter *ebenen* Schwingungsbewegungen gleichzeitig folgen mufste. In unserem jetzigen Falle zeigen sich nun auch Schwingungsflächen und Schwingungscurven, die entstanden sind dadurch, dafs diese Schwingungsbewegungen nach *einer* halben Welle und gleichzeitig nach *zweien* halben Wellen nicht mehr unter einem rechten Winkel zu einander geneigt sind. Ich will hier nur diejenige Schwingungsfläche etwas näher betrachten, welche der durch die Fig. 9 Taf. VIII *a*, *b*, *c* dargestellten, entspricht. Die beiden Projectionszeichnungen *a* und *b* erleiden keine Veränderung; die Schwingungscurven dagegen nehmen die in Fig. 15, *a* gezeichnete Gestalt an, ohne aufzuhören Parabeln zu seyn. Sind die beiden Schwingungsbewegungen unter einem noch spitzern Winkel gegen einander geneigt als der, welcher der Fig. 15, *a* entspricht, so zeigen die Schwingungscurven die in Fig. 15, *b* gezeichnete Gestalt und ist endlich dieser Winkel gleich Null geworden, so gewahrt man bei ihnen die in Fig. 15, *c* gezeichnete Erscheinung. Die Schwingungscurven sind nämlich nunmehr gerade Linien und zwar zeigt die bei β *oben*, die bei β_1 *unten* eine Verbreiterung. Es ist dieser specielle Fall aber kein anderer, als der unter 2 §. 31 betrachtete und durch die Fig. 12, *a*, *b* dargestellte. Ganz ähnliche Uebergänge erleiden die übrigen Schwingungsflächen und Schwingungscurven, welche der, in den vorigen §§. betrachteten, entsprechen.

§. 35.

Neben den bis jetzt angeführten Schwingungsarten des Fadens, verdient noch eine andere Berücksichtigung, welche stattfindet zwischen zwei Hauptspannungen bei der Parallelstellung der Gabel und der horizontalen Lage des Fadens, welche aber ganz verschieden ist von den Nebenschwingungen. Giebt man dem Faden z. B. die dritte Hauptspannung bei einer Länge von etwa 40 Centim., so bildet er drei halbe Wellenlängen, streicht man nun immer stärker, so gelingt es statt der dritten Hauptschwingung die zweite

Hauptschwingung herauszubringen, und läfst man jetzt in der Stärke des Anstreichens langsam nach, so zeigt der Faden die in Fig. 16 *a*, Taf. VIII dargestellte Erscheinung. Wäre man von der vierten zur dritten Hauptschwingung übergegangen und von letzterer wieder langsam abwärts, so hätte man die Erscheinung Fig. 16, *b* erhalten. Diese eigenthümliche stehende Wellenbewegung verdient noch eine nähere Untersuchung.

Nachtrag.

Die Methode, welche ich in Anwendung gebracht habe, zur Erzeugung stehender Wellen eines fadenförmigen Körpers scheint mir die vortheilhafteste zu seyn, von denen, die bis jetzt bekannt sind, einestheils, wegen der geringen Vorrichtungen, die sie verlangt, anderntheils wegen der Nettigkeit, in der sie die Schwingungsvorgänge dem Auge versinnlicht. Ich verkenne hierbei nicht den Werth der Methode, welche Hr. Dove in Pogg. Ann. Bd. 87 veröffentlichte, bei der mit Hülfe eines Elektromagneten stehende Wellenbewegungen bei einer Saite, einer Stahllamelle etc. erzeugt werden, aber ich glaube nicht, dafs diese Methode vor der meinigen den Vorzug verdient. Noch bevor mir die Dove'sche Methode bekannt war, hatte ich ein ganz ähnliches Verfahren eingeschlagen, indem ich einfach an dem Anker eines Du Bois-Reymond'schen Inductionsapparates einen Seidenfaden befestigte und diesen nun an irgend einer andern Stelle beliebig spannte. Auf diese einfache Manier konnte ich 10 bis 12 Fufs lange Fäden auf das Schönste in stehende Wellenbewegungen versetzen. Sobald ich aber die Natur der Schwingungen näher zu untersuchen begann, schien es mir sehr unvortheilhaft, diese letztere Methode in Anwendung zu bringen, schon deshalb, weil man eines oder zweier Elemente bedarf, um den Apparat in Gang zu setzen.

Die Anwendung der von mir bekannt gemachten Methode ist keineswegs beschränkt auf das bereits Mitgetheilte,

im Gegentheil wird sie sich noch sehr modificiren und vervielfältigen lassen.

Was die Modification anbetrifft, so will ich darauf aufmerksam machen, daſs man statt einer Stimmgabel auch einen einfachen Stahlstab benutzen kann. Diesen Stahlstab kann man so wählen, daſs seine Schwingungen viel intensiver sind als bei einer Stimmgabel, und in Folge dessen wird man die Schwingungserscheinungen auch in einem viel groſsartigern Maaſsstab darstellen können. Mit Hülfe einer etwa 1 Zoll breiten und $\frac{1}{2}$ Linie dicken Stahllamelle konnte ich eine 12 bis 15 Fuſs lange seidene Schnur, die etwa $\frac{1}{4}$ Linie dick war, mit Leichtigkeit in stehende Wellenbewegung mit beliebig vielen Schwingungsknoten versetzen.

In Betreff der weitern Anwendungen, welche die Methode gestattet, will ich auf folgendes aufmerksam machen. Bisher habe ich bloſs *eine* Stimmgabel benutzt, mit Ausnahme eines Falles, der im §. 23 angeführt. Durch die specielle Anwendung *zweier* Stimmgabeln, wodurch also beide Enden des Fadens aufhören feste Punkte zu seyn, wird man noch eine Reihe interessanter Erscheinungen dem Auge versinnlichen können. Dieſs wird schon der Fall seyn, wenn beide Stimmgabeln unisono stimmen, noch mehr aber werden sich die Erscheinungen vervielfältigen lassen, wenn man die Stimmgabeln so wählt, daſs sie ein bestimmtes Intervall bilden. Sollte Jemand diesen Fall weiter zu verfolgen die Absicht haben, so würde er natürlich der Einfachheit und Billigkeit wegen die Stimmgabeln verlassen, und die Einrichtung mit Stahlstäben treffen, die man ja leicht, in einem beliebigen Intervall stehend, sich herrichten kann.

Ich will schlieſslich noch auf eine ganz andere Methode aufmerksam machen, durch die man im Stande ist, einen Faden mit mehr oder weniger Schwingungsknoten in eine stehende Wellenbewegung zu versetzen. Sie besteht einfach darin, daſs man einem aus einer Oeffnung, am besten einer runden von etwa 3 bis 4 Linien Durchmesser, austretenden Luftstrome einen schlaff gespannten Faden entgegenhält.

Hat man ihn etwa mit drei halben Wellenlängen in Schwingung gebracht, so braucht man dann nur, während er so schwingt, ihn etwas anzuziehen, um zwei oder bloſs eine halbe Wellenlänge zu erhalten. Die Stelle des Fadens, welche man gerade der Oeffnung entgegenhalten muſs, wird man leicht ermitteln. Ich fand, daſs etwa der Punkt in $\frac{1}{3}$ von dem einen Ende an gerechnet am geeignetsten war.

Gegenwärtige Untersuchung sowie die frühere, welche in Pogg. Annal. veröffentlicht wurden, sind in dem mathematisch-physikalischen Institute der hiesigen Universität angestellt worden.

Marburg, den 11. October 1860.

II. *Ueber den galvanischen Strom, welcher sich in der Haut des Frosches zu erkennen giebt; von Julius Budge, Professor in Greifswald.*

Im Sommer vorigen Jahres, welcher sich bekanntlich durch groſse Trockenheit und Wärme auszeichnete, gelang fast ohne Ausnahme bei dem grünen Wasserfrosche (*rana esculenta*) das bekannte Experiment von Galvani und A. v. Humboldt, Zuckung ohne Metalle hervorzubringen, wenn man den Schenkelnerven einen Unterschenkel-Muskel mittelst eines Glasstäbchens näherte. Schon wenn der Querschnitt des Nerven den Längsschnitt des Muskels berührte, ja manchmal wenn die natürlichen Längsschnitte beider Theile mit einander verbunden wurden, in anderen Fällen erst, wenn der Längsschnitt des Nerven an Quer- und Längsschnitt des Muskels gelegt wurde, zeigte sich Zuckung meistens allein bei der Schlieſsung, oft auch bei der Oeffnung. Diese Erscheinung war so allgemein, daſs ich sie in der

Vorlesung sehr oft an demselben Thiere zu zeigen vermochte. Im Sommer des gegenwärtigen Jahres sah ich das Phänomen viel seltener, wenn ich in der angegebenen Weise experimentirte; hingegen konnte ich auf eclatante Weise diejenige Beobachtung wiederholen, welche von Pfaff, Joh. Müller und Hrn. Dubois-Reymond gemacht worden ist und die darin bestand, dafs die Zuckung nur erfolgte, wenn die Stelle des Unterschenkels, gegen die der Nerv umgebeugt wurde, noch mit Haut bedeckt war. Wurde hingegen der Nerv auf den Muskel selbst gebracht, so blieb die Zuckung aus. Ich habe über diesen interessanten, noch unaufgeklärten Gegenstand sowohl am Multiplicator, als auch am Schenkelnerven des Frosches Untersuchungen angestellt, deren Ergebnifs darin besteht, dafs auch ein *galvanischer Strom in der Froschhaut vorhanden ist, ebenso wie in den Muskeln und Nerven,* und die ich im Folgenden mittheilen werde.

Die Versuche wurden im August und September angestellt.

1. Nachweisung des Froschhautstromes durch den Multiplicator.

Das dazu angewandte Instrument von Hrn. Sauerwald in Berlin hat 30000 Windungen; die Drähte und Zuleitungsgefäfse sind von verquicktem Zink, die Bäusche stehen in einer concentrirteren Lösung von reinem schwefelsaurem Zinkoxyd.

Ueber Ströme, welche sich an der Hautoberfläche des Frosches offenbaren, finden sich bereits Untersuchungen von Hrn. Dubois-Reymond (Unters. über thier. Electricität 1860 II, 2, S. 9 fg.) vor. Er legte Stücke Froschhaut auf die Bäusche, fand zwar dabei starke Ausschläge, deren Richtung jedoch keine Gesetzmäfsigkeit zeigten. Bald indefs überzeugte er sich, dafs die Wirkung von der ungleichzeitigen Berührung mit den Bäuschen herrührte. Derjenige Bausch, welcher die Froschhaut zuletzt berühre, verhalte sich nämlich positiv gegen die Haut. Es komme daher darauf an, welcher Bausch zuerst über dieselbe gebrückt werde.

Die Wirkungen wären deshalb nur vorübergehend, die heftigsten Ausschläge hinterließen keine beständige Ablenkung. Es verhalte sich somit die Haut gegen die Bäusche, wie es auch von der ungleichzeitigen Benetzung von Metallen bekannt sey (Vergl. Dubois Unters. Bd. I, S. 210). Wenn nun einmal die Nadel auf Null gekommen sey, so gelinge es nicht mehr, durch ungleichzeitige Berührung derselben Bäusche einen Ausschlag zu erhalten. Berühre man hingegen *eine* von diesen Stellen und eine frische, dann erhalte man einen Ausschlag auch bei gleichzeitiger Berührung mit den Bäuschen. Um zwei Hautstellen unwirksam zu machen, so daß sie bei ungleichzeitiger Berührung keinen Strom mehr geben, reiche schon aus, die Bäusche einige Minuten umschlossen anzulegen oder ein Stück Froschhaut nur mit Kochsalz zu berühren.

Ferner beobachtete der Verfasser einen Strom von der äußeren zur inneren Hautfläche gehend, wenn er den Bausch für die äußere Oberfläche zuletzt auflegte [1]). In der inneren Hautfläche hingegen fehlten die Ströme trotz der ungleichzeitigen Berührung. Wurden anstatt der Salzbäusche Wasserbäusche angewandt, so zeigten sich Ströme zwar wie bei jenen von der äußern Berührungsstelle zur innern, aber es ergab sich ein constanter Ausschlag. Hr. Dubois glaubte, daß die beständigen Wirkungen, welche man zwischen verschiedenen Stellen der äußeren Hautfläche mittelst der Wasserbäusche beobachtet, nichts anders seyen, als der Ausdruck des Unterschiedes der Triebkräfte, die an beiden Stellen beständig im Sinne aus dem Bausch in die Haut hineinwirken. Er prüfte ferner, ob beständige Stromesrichtungen zwischen der grünen und weißen Gegend der äußern Hautfläche, oder an symmetrischen Körperstellen, oder etwa der Länge nach sich nachweisen ließen. Alles das führte zu keinem positiven Resultate. Nur war beständig

1) Von Hrn. U. Bernard und J. Regnauld sind gleichfalls Ströme an der Froschhaut beobachtet worden, welche der Art seyn sollen, daß die äußere Haut beständig gegen die innere Haut und die Muskeln sich negativ verhalte.

die aufsteigende Richtung zwischen Nacken und Rücken und die absteigende zwischen Nacken und Unterschenkeln.

Schliefslich hält der Verfasser (S. 21) es für fraglich, ob die Ströme, welche durch die Hautungleichartigkeiten des Frosches entstehen, überhaupt unter die Begriffsbestimmung der physiologischen Elektricität gehören.

Meine Untersuchungen hingegen beweisen unwiderleglich die Unrichtigkeit dieser Ansicht und thun auf das Entschiedenste dar, dafs in *der Froschhaut eine ganz bestimmte Stromentwickelung stattfindet, und dafs die Richtung des Stromes im Multiplicatordraht von dem Querschnitt nach dem Längsschnitt* [1]) *geht.* Er ist mithin dem Muskelstrom entgegengesetzt, welcher bekanntlich vom Längsschnitt zum Querschnitt gerichtet. Beim Froschhautstrom verhält sich also der Querschnitt positiv gegen den Längsschnitt.

Um eine deutliche Wirkung zu erhalten, darf man nicht mit einer einfachen Hautschicht seine Versuche beginnen, sondern man mufs einen scharf abgeschnittenen Hautlappen öfters zusammenlegen, so dafs ein etwas dickeres cylindrisches Stück vorhanden ist, an welchem man mit einer scharfen Scheere einen sehr gleichmäfsigen Querschnitt herstellen kann. Legt man eine solche Rolle auf die Bäusche, ganz ebenso wie man mit einem Muskel verfährt, so dafs der eine Bausch mit dem ganzen Querschnitt in Berührung ist und auf dem anderen die Hautrolle der Länge nach aufliegt, so weicht auf der Stelle die Nadel in dem oben angegebenen Sinne ab, und erhält nach einiger Zeit eine constante Ablenkung. Es ist dabei ganz gleichgültig, ob erst der Längs- oder erst der Querschnitt oder beide zugleich aufgelegt werden. Es wird in der Richtung des Stromes nichts geändert. Von einem durch ungleichzeitige Berührung der Bäusche entstandenen Strom kann daher keine Rede seyn.

Wenn der Querdurchmesser nur wenige Millimeter beträgt, so erreicht der erste Ausschlag gewöhnlich die Hemmung und erhält eine constante Ablenkung von 50 bis 80°.

1) *Unter Längsschnitt verstehe ich überall, wo dieses Wort vorkommt, die äufsere Oberfläche der Haut.*

Bestimmte Zahlen lassen sich nicht angeben, da einmal von der Dicke und Länge der Rolle und zweitens von der Lebenskraft des Thieres sehr viel abhängt. Allmählich hört der Strom auf, er dauert aber viele Stunden lang. Ich habe z. B. in einem Falle beobachtet, dafs die constante Ablenkung Morgens 10 Uhr 70° und Abends 10 Uhr noch 50° betrug.

Wir sehen hier genau dasselbe Verhalten, wie beim Muskel, je gröfser unter übrigens gleichen Verhältnissen der Querschnitt ist, desto stärker fällt die constante Ablenkung aus. Die Länge der Rolle ist gleichfalls von sichtlichem Einflusse. So z. B. gab eine Rolle von 50mm Länge eine constante Ablenkung von 62°, und eine solche von 10mm desselben Stückes nur 54°.

Im Ganzen habe ich eine gröfsere Ablenkung von einer Hautrolle, als von einem Muskel gesehen; jedoch beträgt der Unterschied nicht viel. Um diefs bestimmter zu prüfen, habe ich mehre scharf abgeschnittene Hautstücke genau von derselben Länge genommen, wie der *musc. gastrocnemius* war, nachdem ich ihn mit einem künstlichen Querschnitte versehen hatte. Die Haut wurde dann auf die *eine*, der *musc. gastrocnemius* auf die andere Schale einer feinen Waage gelegt und soviel von der Haut abgeschnitten, dafs vollständiges Gleichgewicht vorhanden war. Es wurden nun hintereinander Muskel und Hautrolle auf die Bäusche gelegt, und zwar in der Richtung, dafs jeder in demselben Sinne abwich, d. h. also der Querschnitt des Muskels nach derselben Seite, nach welcher hin der Längsschnitt der Hautrolle gesehen hatte. Als der Muskel aufgelegt war, schlug die Nadel wider die Hemmung und zeigte einen constanten Ausschlag von genau 70°. Als hierauf die Hautrolle aufgelegt wurde, schlug gleichfalls die Nadel an die Hemmung und gab einen Ausschlag von 76°. Wenn auch bei allen meinen Versuchen die Hautrolle immer den Muskel übertraf, so möchte ich doch nicht mit Bestimmtheit eine solche Präponderanz aussprechen, da die Versuchszahl nicht ausreichend genug ist. Uebrigens kommt auch darauf vorläufig

wenig an. Jedenfalls scheint in der Haut keine geringere elektromotorische Kraft als in dem Muskel, sich zu entwickeln.

Es läfst sich diefs auch noch in anderer Weise zeigen. Wenn man einen Muskel und eine Hautrolle gleichzeitig auf die Bäusche legt, jedoch so, dafs der positive Längsschnitt des Muskels denselben Bausch berührt, den der negative Längsschnitt der Hautrolle deckt, und eben so beide Querschnitte an den anderen Bausch stofsen, so heben sich die Wirkungen gegenseitig auf. Wenn wir also z. B. den Muskel so angelegt haben, dafs die Nadel in einer constanten Ablenkung von 70° ruhig steht und zwar nach Westen hin, und wir brücken nun, ganz nach derselben Gegend wie dort Quer- und Längsschnitt richtend, eine an Dicke entsprechende Haut über die Bäusche, so wendet sich mit der gröfsten Schnelligkeit die Nadel; es entstehen bedeutende Schwankungen weit über den Nullpunkt und endlich stellt sich die Nadel im Nullpunkt oder in der Nähe desselben nach der einen oder der anderen Seite ruhig ein. Wie weit das Zurückweichen stattfindet, hängt hauptsächlich von dem Verhältnisse der Querschnitte ab. Immer hat es mir aber geschienen, als wenn auch hier die elektromotorische Kraft der Haut stärker als die des Muskels sich zeigte. Wenn nun beide Theile, wie gesagt, aufliegen, und man nimmt den Muskel weg, so dreht sich die Nadel gegen Osten, nimmt man die Hautrolle weg, so kehrt sie wieder nach Westen zurück.

Ein analoges Verhalten stellt sich auch heraus, wenn man den Muskel mit der Haut umwickelt. Wir müssen bei diesem Gegenstande zunächst auf die Forschungen verweisen, welche über denselben von Hrn. Dubois gemacht worden sind. Er führt zunächst an, dafs bei nicht enthäuteten Gliedmafsen des Frosches der Muskelstrom ungleich schwächer, als nach der Enthäutung sey, dann aber, wenn man über den enthäuteten Muskel die Haut wieder *ziehe*, der Strom meist sehr viel stärker zu bleiben pflege, *als er* vor dem Abziehen der Haut war (Unters. II, 2 S. 24).

Er schreibt diese auffallende Erscheinung der von ihm entdeckten parelektronomischen Schicht zu. Er nimmt nämlich an, dafs an dem natürlichen Querschnitte eines Muskels (d. i. dem Sehnenende) eine leicht zerstörbare Schicht befindlich sey, wodurch der Gegensatz zwischen Längs- und Querschnitt verdeckt und daher die regelmäfsige Stromes-Richtung verhindert werde. Diese werde zerstört durch Auflegen des Muskels auf Salzbausche oder Berührung mit andern Substanzen, woher es unter anderem komme, dafs ein ganz frischer Muskel nur schwache Ströme gebe, kurze Zeit auf die mit Salz getränkte Bausche gelegt, bedeutende Ausschläge zeige. Durch diese parelektronomische Schicht erklärt dieser Forscher auch die Erscheinung, von welcher wir hier sprechen. Die nicht enthäuteten Gliedmafsen sollen deshalb nur schwach elektromotorisch wirksam seyn, weil alle Muskeln auf einer mehr oder weniger hohen Stufe des parelektronomischen Zustandes sich befänden und weil die Haut für den Muskelstrom eine schwächende Nebenschliefsung darstelle. Würde dann die Haut abgezogen, so wäre nicht zu vermeiden, dafs die Muskeln mit Kochsalzlösung benetzt werden, also die parelektronomische Schicht vergehe, und sich der Strom entwickle.

In wie weit bei dem hier besprochenen Versuche der angebliche parelektronomische Zustand mit einwirke, darüber will ich vorerst nicht urtheilen. Soviel, glaube ich aber, steht fest, dafs die wichtigste Ursache dieses auffallenden Verhaltens nicht in diesem Zustande, sondern in dem Hautstrome zu suchen ist. Wird der nicht enthäutete Froschschenkel mit Querschnitt und Oberfläche in den Multiplicatorkreis gebracht und sorgt man dafür, dafs der Querschnitt der Haut den einen Bausch berührt und die Oberfläche der Haut den andern Bausch, und das der Muskelschnitt an keinem Ende an den Bäuschen anliegt, dann macht sich nur der Hautstrom bemerklich und man sieht vom Muskelstrom gar Nichts. Ganz anders verhält es sich, wenn man an beiden Enden die Haut zurückschiebt, dann zeigt sich *der Muskelstrom* allein, und man sieht vom Haut-

strome keine Wirkung. In vielen Fällen wird sowohl von der Haut als von dem Muskel ein gröfserer oder kleinerer Theil an den Bäuschen anliegen, dadurch wird der Muskelstrom vorhanden seyn, aber viel schwächer. Hat man die Haut weggenommen, und legt nun den Muskel allein kunstgerecht auf, was nicht wohl mit dem ganzen Gliede geschehen kann, so erhält man natürlich den richtigen Muskelstrom, vorausgesetzt, dafs der normale Zustand des Thieres vorhanden sey. Bedeckt man den Muskel dann mit seiner Haut, so hat man es in seiner Gewalt, ob man den Muskelstrom schwächen will oder nicht. Wenn nämlich die Lagerung so ist, dafs sowohl der Querschnitt der Haut als der des Muskels auf einem Bausche und *beide* Längsschnitte auf dem andern liegen, so fällt die constante Ablenkung geringer aus. Läfst man blofs den Muskel von Haut bedeckt, ohne dafs dieselbe beide Bäusche berührt, so hat man den ungetrübten Muskelstrom vor sich. Wenn man anstatt *einer* Hautlage zwei und immer mehr anwendet, jedoch so, dafs sowohl Muskel als Haut mit Quer- und Längsschnitten je einen Bausch berühren, so kann man den Muskelstrom nicht nur bis auf Null schwächen, sondern auch bei hinlänglich dicken Hautschichten bewirken, dafs die Nadel auf der entgegengesetzten Seite ihren constanten Ausschlag erhält.

Um ferner die Richtigkeit der Dubois'schen Annahme, dafs nach der Enthäutung die Aetzung mit Kochsalz den starken Strom veranlasse, zu prüfen, habe ich folgenden Versuch angestellt. An einem abgeschnittenen, nicht enthäuteten Schenkel habe ich zwei ganz kleine Schnitte (etwa 1^{mm} Durchmesser) in die Haut gemacht, um die Muskelfläche vor mir zu sehen, in einer dieser Oeffnungen trennte ich dann mit der Scheerenspitze ein wenig die Muskeloberfläche und legte nicht den Schenkel auf die Bäusche, sondern die verquickten Zinkelektroden selbst an den Längs- und Querschnitt des Muskels an, wobei ich sehr darauf achtete, dafs die Drähte die äufsere Hautfläche nicht *berührten.* Im Momente bewegte sich im rechten Sinne die

Nadel und zeigte eine relativ beträchtliche constante Ablenkung. Hier war also der Muskel beinahe ganz von der Haut bedeckt geblieben, er war möglichst in seiner natürlichen Umgebung, keinerlei Salzlösung hatte auf ihn eingewirkt, er war ganz frisch genommen worden, ein sehr kräftiges Thier (210^{mm} lang vom Kopf bis zu den Zehen). Alles diefs spricht dafür, dafs der Hautstrom, nicht aber die parelektronomische Schicht die Ursache ist, weshalb ein Froschglied vor der Enthäutung anders wirkt als nachher. Legt man eine Hautrolle in eine concentrirte Kochsalzlösung nur *eine* Minute, so ist schon der Strom beträchtlich geschwächt. Wenn auch die erste Ablenkung noch stark ist, so wird der constante Ausschlag viel geringer als vorher. Behandelt man einen Muskel in derselben Art, so ist zwar die Wirkung dieselbe, jedoch nicht so bedeutend, was sich daraus erklärt, dafs die Muskelfasern *zusammengewachsen* sind und die Flüssigkeit nicht so leicht in sie eindringen kann, als zwischen die Lagen der *zusammengelegten* Haut.

Ich habe bisher immer nur von zusammengerollter Haut gehandelt. Das Rollen hat dabei keinen Einflufs; es dient nur dazu, gröfsere Massen und somit gröfsere Ausschläge zu erhalten, auch ist die Herrichtung dadurch sehr leicht. Man kann aber auch an einem einzigen Hautstücke dasselbe Phänomen beobachten, wenn man es so anlegt, dafs man mit dem Querschnitt den einen, mit dem Längsschnitt jedoch nur der äufseren, nicht der inneren Hautfläche, den anderen Bausch berührt. Es ist nur wegen des geringen Durchmessers die Anordnung mühseliger. Man erhält auch hier eine gröfsere anfängliche, eine geringere constante Ablenkung. Zum Vergleiche habe ich einen breiten dünnen Bauchmuskel vom Frosche abgetrennt und auch diesen, wie die Haut gerollt. Es zeigte sich, wie zu erwarten war, auch in dieser Form der richtige Muskel-Ausschlag.

Endlich richtete ich meine Aufmerksamkeit auf die Frage, ob nur zwischen Quer- und Längsschnitt in der Froschhaut ein Strom sich entwickle, oder auch nach anderen Richtun-

gen. Bei den darüber angestellten Untersuchungen ergaben sich folgende Resultate:

1. *Starke Ströme mit bedeutenden constanten Ausschlägen werden nur erhalten, wenn der Querschnitt mit dem Längsschnitte in Verbindung gebracht wird, stets in der Richtung vom Quer- zum Längsschnitt.*

2. *Schwache Ströme entwickeln sich, wenn zwei Längsschnitte mit einander verbunden werden.* Jedoch findet sich hier ein ähnliches Verhältnifs, wie beim Muskelstrom (vgl. Dubois Untersuch. I, S. 516). Wenn nämlich diejenige Stelle der Rolle, welche auf dem *einen* Bausche aufliegt, ebenso weit von dem geometrisch mittleren Querschnitte der Rolle entfernt ist als diejenige Stelle, welche auf dem andern Bausche aufliegt, und haben diese Stellen nur eine geringe Länge, so fehlt die Wirkung ganz. Ist aber die Entfernung beider Stellen von dem geometrisch mittleren Querschnitte ungleich, so tritt eine Ablenkung ein, die jedoch im Ganzen gering ausfällt, und zwar um so mehr, vor je längerer Zeit der Tod des Thieres erfolgt ist. Die Stromesrichtung ist umgekehrt, wie im analogen Falle beim Muskel. Bei diesem geht sie von dem dem mittleren Querschnitte näher gelegenen Punkte im Bogen zu dem davon entfernteren (Untersuch. I, S. 517). *In der Haut hingegen ist der Strom im Längsschnitte von der dem geometrisch mittleren Querschnitte der Rolle entfernteren Stelle nach der näheren gerichtet.* Der Versuch ist leicht anzustellen. Ich messe mit einem Zirkel die Länge der Hautrolle und bringe genau an die halbe Länge irgend ein kleines zum Zeichen dienendes gefärbtes Körperchen, lege dann auf einen kleinen gläsernen Träger die Hautrolle auf, drücke ferner 2 gleich grofse Stellen des Längsschnitts an die Bäusche an. Ist die Anlagestelle des einen nahe dem Zeichen, so dafs also ein grofser Theil der Rolle frei übersteht, die andere Anlagestelle hingegen weit entfernt, also nahe dem Ende der Rolle ist, so wird man einen Ausschlag erhalten in dem Sinne, dafs die vom Zeichen entferntere Stelle positiv sich gegen die dem Zeichen nähere verhält. Oder ich möchte

mich lieber so ausdrücken: derjenige Theil der rechten oder linken Hälfte der Hautrolle, welcher dem künstlich gemachten Querschnitte am nächsten liegt, verhält sich dem dem künstlichen Querschnitte der anderen Hälfte entfernter liegenden Theile positiv.

3. *Schwache oder keine Ströme entwickeln sich beim Anliegen zweier Querschnitte.*

Es versteht sich von selbst, dafs keinerlei Ungleichheit in den Multiplicatorkreis seyn darf, bevor die Hautrolle aufgelegt wird. Man mufs die Zuleitungsgefäfse von einander entfernen und dicht an einander rücken können, ohne dafs die Nadel ihre Stelle verläfst. Wenn eine Abweichung dennoch stattfindet, so mufs man abwarten, bis die Ladungen ausgeglichen sind. Bei der Benutzung von verquickten Zinkdrähten und Zinkvitriollösung ist dieser Uebelstand so gut wie vollständig beseitigt.

Die äufsere Hautoberfläche ist in ihrer elektromotorischen Eigenschaft sehr von der innern verschieden. Hr. Dubois hat bereits darauf hingewiesen und ich habe dasselbe bei meinen Versuchen gefunden. Bereitet man eine Rolle der Art, dafs die Innenfläche nach aufsen kommt und deren Oberfläche den Bausch berührte, so fällt die Ablenkung immer geringer aus und bleibt nicht selten ganz aus.

Ob in irgend einem Hauttheile der Strom aufsteigend oder absteigend sey, habe ich nicht wahrnehmen können. Stets war der Gegensatz zwischen Quer- und Längsschnitt, wie es schien, der einzig vorwaltende. Jedoch habe ich in dieser Beziehung nur wenige Versuche bis jetzt angestellt. Wiederholt wurde dasselbe Hautstück in der Richtung gerollt, dafs die Längenaxe der Rolle der Längenaxe des Körpers entsprach und dann wieder so, dafs die Längenaxe der Rolle der Queraxe des Körpers, ohne dafs ich einen Unterschied wahrzunehmen im Stande war.

Werden an eine Hautrolle die Drähte selbst angelegt, ohne Anwendung von Bäuschen, so zeigt sich der richtige Strom ebenso, wie auf den Bäuschen.

2. Nachweisung des Hautstroms durch den Froschnerven.

Es kam mir bei meinen ersten Versuchen zu gut, grofse, ächte Exemplare von *rana esculenta* benutzen zu können, welche mir schon sehr in die Augen fallende Erscheinungen zeigten, als ich noch nicht den wahren Zusammenhang kannte. Frösche dieser Art giebt es hier, welche selbst eine Länge von 8 pariser Zoll vom Scheitel bis zu den Zehen haben und durch ihre exorbitante Reizbarkeit sich auszeichnen. Ich stellte nach bekannter Weise ein Froschpräparat her, dessen Ende noch mit einem Stückchen Wirbelsäule verbunden war und dessen Unterschenkel noch mit Haut bedeckt blieb. Ein zugespitztes Glasstäbchen stiefs ich in die Muskelparthie, welche noch am Wirbelbande hing und konnte nun ohne alle Erschütterung den Nerven gut dirigiren. Bei allen meinen Versuchen dieser Art habe ich also selbstverständlich nur den natürlichen Längsschnitt des Nerven angewendet. Legte ich denselben an die Unterschenkelhaut, so sah ich sehr gewöhnlich Zuckung entstehen, welche jedoch viele Unregelmäfsigkeiten darbot. Gleich nach der Präparation fehlte sie zuweilen und kam erst später. Manchmal sah ich sie, wenn ich eine bestimmte Stelle der Haut berührte, nicht an einer anderen. Endlich versagte mir diese Stelle und eine andere that Wirkung, die es vorher nicht gethan hatte. Obgleich ich in der verschiedensten Weise mit dem Nerven hin- und herging, ihn einfach und gewunden auflegte, ich konnte kein anderes Resultat finden, als dafs fast an jedem Unterschenkel die Erscheinung auftrat, wenn ich nur herumsuchte. Manchmal kam sie deutlicher, wenn ich ein Stückchen Haut herausgeschnitten hatte und nun über die Muskelfläche hinweg die Nachbarhaut berührte; oft auch sah ich nur dann Erfolg, wenn ich einen kleinen, hervorstehenden Hautzipfel auf meinem Wege streifte. Ich schnitt aus der Unterschenkelhaut ein Stückchen aus, legte den Nerven auf den Muskel und vermifste jede Spur von Zuckung, wie auch J. Müller und Andere schon beobachtet hatten, brachte die Haut wieder auf ihre frühere Stelle und sah häufig die Zuckung wieder eintreten, und nach wiederhol-

ter Entfernung von Neuem schwinden. Ich nahm nun die Haut von einem anderen Körpertheile, legte sie auf dieselbe Platte, auf welcher der Schenkel lag, und beobachtete auch hier, dafs durch das vom Schenkel entfernt liegende Hautstück Zuckung im Schenkel entstehe, wenn dessen Nerv einzelne Stellen bald hier, bald dort berührte. Es war aber wenigstens in der grofsen Mehrzahl der Fälle erforderlich, dafs zwischen Haut und Schenkelhaut eine Verbindung vorhanden war. Eine dünne Flüssigkeitsschicht reichte vollkommen aus. Wenn ich das Hautstück auf eine Glastafel legte, und sorgfältig isolirte, so gelang es nur in den aller seltensten Fällen eine Zuckung zu erzeugen, so dafs ich selbst dann die Luftfeuchtigkeit als Leiter anzunehmen geneigt war, wenn ich auch isolirt hatte. Es war also nur auf einem Umwege immerhin mit der Haut des Schenkels der Nerv in Verbindung gebracht, und an dem bekannten Experimente Nichts geändert und Nichts aufgeklärt. Auch darin lag keine besondere Veränderung, wenn ich den Nerven mit dem auf einer Glasplatte ruhenden Hautstücke, anstatt direct, mittelst eines Kupferdrahtes oder mittelst der Finger der Hand [1]) in Berührung setzte. Der Erfolg trat auch in diesem Falle ein. Entschieden steigerte sich die Wirkung, wenigstens in sehr vielen Fällen, wenn ich an das Hautstück dicht ein Muskelstückchen anlegte, und oft versagte die Wirkung namentlich bei schon älter gewordener Haut, wenn ich den Muskel nicht anwandte.

Die Zuckungen, welche sich zeigten, waren mitunter sehr heftig und steigerten sich selbst bis zum Tetanus. Ich hatte Erscheinungen vor mir, welche an die erinnern, die man mit dem constanten Strom erkennt, je nachdem derselbe auf- oder absteigend den Nerven durchfliefst, und in verschiedenen Stadien der allmählich erlöschenden Lebensthätigkeit sich abweichend gestalten. Ich beobachtete ferner

1) Es bedarf nicht der Erwähnung, dafs man den Nerven selbst nicht mit den Fingern berühren darf, denn eine Temperatur von 35° C. auf einen Froschnerven *angewandt*, kann schon einen gewaltigen Tetanus bedingen.

auch sogenannte [1]) elektromotorische Zustände, deren Beschreibung indeſs nicht weiter hierher gehört.

So sicher ich seyn konnte, wenn ich eine *rana esculenta* zu den genannten Versuchen benutzte, Erfolg zu sehen, so vermiſste ich denselben bei den Bastardformen, sowie auch bei der *temporaria*. Dieſs rührte aber bloſs von dem Grade der Reizbarkeit her. Es ist nur ein quantitativer Unterschied. Der Nerv von *rana esculenta* brachte mir, wenn auch nie so sicher, doch einige Mal Zuckung durch eine andere Froschhaut, und der Nerv von *rana temporaria* Zuckung mit der Haut von *esculenta*.

Durchweg auch bei den schönsten Resultaten fand sich die innere Hautfläche ganz oder wenigstens fast ganz wirkungslos. Bei Umdrehung desselben Hautstückes, welches vorher und nachher zur Erzeugung bedeutender Zuckungen gedient hatte, war gewöhnlich keine Spur zu sehen.

Alle die angegebenen Versuche konnten mich nicht befriedigen, weil sie gar keinen Anhaltspunkt zu einem wissenschaftlichen Ausdrucke darboten. Erst nachdem ich, wie am Multiplicator, Hautrollen anwandte, konnte ich mit gröſserer Schärfe verfahren. Es wurden also durch sorgfältiges Legen von scharf abgeschnittenen Hautstücken Rollen mit guten Querschnitten hergerichtet [2]), dann an den Querschnitt ein mit destillirtem oder Brunnenwasser durchfeuchtetes kleines (etwa 25^{mm} langes) Bäuschchen und eben ein solches auf die Oberfläche (den Längsschnitt) angelegt. Der Nerv eines Froschpräparates wurde über eine kleine sehr einfache Vorrichtung ausgebreitet. Diese besteht darin, daſs ein Glasstäbchen an einem Ende hakenförmig umgebogen, am andern aber mit einem Siegellackfuſse versehen wird. Solcher kleiner Träger bedarf man zwei, in der Vertiefung des einen

1) Ich werde in einer demnächst erscheinenden Abhandlung darthun, daſs der von Hrn. Pflüger neuerdings entdeckte elektromotorische Zustand der Nerven nichts anderes als ein Kunstproduct des Autors ist.

2) Zum leichten Rollen der Haut ist es sehr zweckmäſsig, dieselbe frisch abgeschnitten auf Flieſspapier zu legen, wodurch die Feuchtigkeit aufgesogen wird.

liegt der Schenkel, in der des anderen das Wirbelende des Präparates. Man rückt nun die beiden Träger so, dafs der Nerv auf dem mit dem Querschnitte zusammenhängenden Bäuschchen dicht aufliegt, sonst aber frei ist. Das andere Bäuschchen fafst man entweder mit einem Glashäkchen oder mit einer Pincette mit Knochenspitzen etc., legt es zuerst auf den Längsschnitt auf, dann berührt man den Nerven. Sobald die Berührung erfolgt ist, zuckt der Nerven. Niemals versagt die Wirkung; man kann sie sehr häufig wiederholen. Hat man sich nun hinlänglich von der Existenz des Stromes zwischen Quer- und Längsschnitt überzeugt, so entferne man den einen Bausch von dem Querschnitte und lege ihn gleichfalls auf den Längsschnitt, auf dem der andere Bausch schon liegt. (Man mufs wohl darauf achten, dafs auch nicht das kleinste Ende von irgend einem Querschnitte mit dem Bausche in Berührung bleibt, sonst ist der Versuch getrübt.) Ist diefs geschehen und man schliefst die Kette, so fehlt in der Regel jede Spur von Zuckung, oder ist, wenn die Theile noch frisch und sehr reizbar sind, im Verhältnifs zu derjenigen, die man oben vor Augen hatte, aufserordentlich klein. Nur 1‴ vom Querschnitte entfernt, das Bäuschchen angelegt, bleibt Alles ruhig; der Querschnitt wird berührt, heftige Zuckung. Diefs Spiel kann man hundertmal hinter einander sehen. Derselbe negative Erfolg entsteht, wenn man beide Querschnitte verbindet, als wenn beide Längsschnitte den Bogen bilden.

Was oben von der geringen Wirksamkeit der inneren Hautfläche gesagt ist, hat natürlich auch hier seine volle Geltung.

Die Versuche am Froschschenkel geben also die schlagendste Controle zu denen, welche ich am Multiplicator angestellt hatte und sind deshalb besonders von Werth, weil es in Jedermanns Hand liegt, sich von dem Vorhandenseyn von Strömen in der Froschhaut leicht zu überzeugen, ohne dafs irgend welche nennenswerthe Vorbereitungen und Apparate erforderlich sind, und ohne dafs man durch Ladungen anderer Art, welche an so sehr empfind-

lichen Instrumenten, wie an einem Multiplicator mit vielen Tausenden von Windungen, so überaus leicht eintreten und Zweifel an dem Gesehenen erwecken können.

Greifswald, den 23. September 1860.

III. *Neue Methode der Darstellung der Aethoxacetsäure im reinen Zustande und über das äthoxacetsaure Kupferoxyd; von W. Heintz.*

Es ist mir gelungen eine einfachere und sichrere Methode der Reindarstellung der Aethoxacetsäure aufzufinden, als die in diesen Annal. Bd. 109, S. 335 beschriebene. Sie gründet sich darauf, dafs die Säure mit Kupferoxyd ein schön krystallisirendes, wenn auch ziemlich leicht lösliches Salz bildet. Ich erhielt dasselbe durch Zersetzung des unreinen Barytsalzes der Aethoxacetsäure durch schwefelsaures Kupferoxyd, Eindampfen der weder Baryterde noch Schwefelsäure enthaltenden filtrirten Flüssigkeit im Wasserbade und Extraction des trocknen Rückstandes durch Alkohol. Hierbei blieb ein geringer Rückstand, dessen Untersuchung weiter unten folgen wird. Die beim Verdunsten der Alkohollösung bleibende feste Substanz wurde in Wasser aufgelöst und durch Verdunstung krystallisirt. Die Mutterlauge ward nochmals zur Trockne gebracht, in Alkohol kochend gelöst und die Lösung durch Aether gefällt. Schon die heifse Alkohollösung setzt, wenn sie möglichst concentrirt ist, kleine Krystallchen des äthoxacetsauren Kupferoxyds ab, welche durch Aetherzusatz sich bedeutend vermehren. Bei mehreren Fällungen bemerkte ich, dafs neben dem krystallinischen Bodensatz durch Aether aus der Alkohollösung auch ein äufserst feiner flockiger ausgeschieden wurde, welcher *leicht* von ersterem durch Schlämmen getrennt werden

konnte. Die Menge desselben war zu gering, um eine nähere Untersuchung zu erlauben.

Die aus der Alkohollösung abgeschiedenen Krystallchen des äthoxacetsauren Kupferoxyds sind mit bloſsem Auge kaum zu erkennen. Sie erscheinen als kleine rhombische Tafeln von schön blauer Farbe. In der Wärme verlieren sie merklich an Gewicht. Bei 100° schmelzen sie in ihrem Krystallwasser. Nach Verflüchtigung desselben bleibt eine beim Erkalten fest werdende, durchsichtige, blaue Masse zurück, die jedesmal bei 100° C. wieder erweicht, doch ohne flüssig zu werden. Bei der Analyse lieferten diese Krystalle folgende Zahlen:

0,3050 Grm. derselben verloren bei 100° bis 110° C. 0,0390 Grm. oder 12,79 Proc. Wasser. Die rückständigen 0,2660 Grm. des wasserfreien Salzes hinterlieſsen geglüht 0,0782 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 29,40 Proc.

Hiernach besteht das wasserfreie Salz aus:

	gefunden	berechnet	
Aethoxacetsäure	70,60	70,53	1 ($C^8H^7O^5$)
Kupferoxyd	29,40	29,47	1 (CuO)
	100.	100.	

Nach der Formel ($C^8H^7O^5 + CuO + 2HO$) müſste das krystallisirte Salz 11,79 Proc. Wasser enthalten. Die Analyse hat 12,79 Proc. ergeben, offenbar deshalb etwas zu viel, weil es noch hygroskopische Feuchtigkeit enthielt.

Das aus der wässerigen Lösung umkrystallisirte Salz verhielt sich ganz, wie das aus Alkohol ausgeschiedene. Bei der Analyse [1]) lieferte es folgende Zahlen:

I. 0,4551 Grm. der Krystalle verloren bei 100° C. 0,0576 Grm. an Gewicht, enthielten also 12,66 Proc. Wasser.

II. 0,4721 Grm. derselben, welche vollkommen lufttrocken gemacht worden waren, hinterlieſsen bei 100° C. 0,4156 Grm. des wasserfreien Salzes, enthielten also 0,0565 Grm. oder 11,97 Proc. Wasser. Die Rechnung verlangt 11,79 Proc.

III. 0,3975 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes

1) *Diese Analysen sind von meinem Assistenten* Hrn. O. Siemens *ausgeführt worden.*

lieferten 0,5142 Grm. Kohlensäure und 0,1994 Grm. Wasser. Die Kupferoxydbestimmung ging verloren, weil bei Beginn der Verbrennung eine schwache Verpuffung innerhalb des Verbrennungsrohres etwas Substanz aus dem Schiffchen geschleudert hatte. Nach jenen Zahlen enthält dieses Salz 0,14024 Grm. oder 35,28 Proc. Kohlenstoff, und 0,02216 Grm. oder 5,57 Proc. Wasserstoff. Die Rechnung verlangt 35,63 Proc. Kohlenstoff und 5,20 Proc. Wasserstoff. Die nicht unerhebliche Differenz des Resultats des Versuchs von der Rechnung rührt offenbar von jener Verpuffung her, die auch die Kupferoxydbestimmung ungenau machte.

Der Theil des Kupfersalzes, welcher sich in Alkohol nicht gelöst hatte, löste sich auch in Wasser nicht ganz leicht auf. Diese Lösung setzte beim allmählichen Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur sehr kleine, mikroskopische Krystallchen ab, die aus feinen, nur unter dem Mikroskop erkennbaren, blau gefärbten Blättchen bestanden. Sie wurden zuerst mit wäfsrigem, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen, geprefst und der Analyse unterworfen.

0,2357 Grm. des lufttrocknen Kupfersalzes verloren bei 120° C. getrocknet 0,0077 Grm. an Gewicht, wohl nur hygroskopische Feuchtigkeit.

0,2462 Grm. des getrockneten Salzes lieferten 0,2030 Grm. Kohlensäure, 0,0682 Grm. Wasser und 0,0930 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,05536 Grm. oder 22,48 Proc. Kohlenstoff, 0,00758 Grm. oder 3,08 Proc. Wasserstoff und 37,78 Proc. Kupferoxyd.

Das Salz hat also folgende Zusammensetzung:

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	22,48	22,49	4 C
Wasserstoff	3,08	2,81	3 H
Sauerstoff	36,66	37,49	5 O
Kupferoxyd	37,78	37,21	1 CuO
	100.	100.	

Diese Substanz besafs also die Zusammensetzung des glycolsauren Kupferoxyds. Offenbar hatte sich deshalb, weil der bei der Darstellung des Natriumäthylats verwendete Al-

kohol nicht absolut wasserfrei war, durch Einwirkung des Natriums auf denselben auch etwas Natronhydrat gebildet, welches auf Monochloressigsäure wirkend zur Bildung von etwas Glycolsäure Anlafs gegeben hatte.

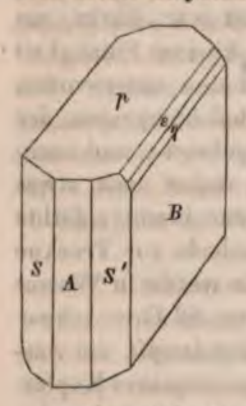
Auf vorstehende Beobachtungen gestützt, habe ich eine andere Methode der Reindarstellung der Aethoxacetsäure versucht, welche sofort zu einem günstigen Resultat geführt hat. Hrn. O. Siemens, welcher mir bei diesen Versuchen den thätigsten Beistand leistete, dafür meinen Dank auszusprechen, benutzte ich gern diese Gelegenheit.

Zu dem Ende wurde etwa ein Pfund eines mit aller Sorgfalt von jeder Spur Wasser befreiten absoluten Alkohols allmählich mit 30 Grm. Natrium versetzt, und nach Beendigung der Reaction und nach dem Erkalten der Lösung des gebildeten Natriumalkoholats allmählich eine Lösung von 60 Grm. Monochloressigsäure in absolutem Alkohol hinzugefügt. Die Mischung erhitzte sich dabei stark und kam ins Sieden, indem sich gleichzeitig ein weifser, fester Körper, Chlornatrium, ausschied. Nachdem das ohne äufsere Wärme hervorgebrachte Wallen aufgehört hatte, wurde die Mischung noch längere Zeit im Wasserbade zum Kochen erhitzt, und nachdem sie erkaltet war, filtrirt, um das Chlornatrium abzuscheiden. Die filtrirte Flüssigkeit wurde dann im Wasserbade der Destillation unterworfen, bis nicht mehr wesentliche Mengen Alkohol übergingen, der Rückstand im Wasserbade zur Trockne gebracht, und nochmals mit absolutem Alkohol behandelt, wobei noch etwas Kochsalz zurückblieb. Die nun erhaltene braun gefärbte Flüssigkeit wurde von Neuem im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Masse wog 60 Grm. Sie wurde in Wasser kochend gelöst und mit einer Lösung von 69 Grm. schwefelsauren Kupferoxyds im Wasserbade eingedampft, um wasserfreies schwefelsaures Natron und äthoxacetsaures Kupferoxyd zu bilden. Der Rückstand wurde mit Alkohol mehrmals ausgekocht. Die kochend heifs filtrirte Lösung setzte schon beim Erkalten reichliche Mengen eines blauen Salzes in Form kleiner prismatischer Krystalle ab.

Sämmtliche Alkohollösungen wurden nun vereinigt und im Wasserbade zur Trockne gebracht. Die concentrirte wässerige Lösung der trocknen Masse schied beim Erkalten schön blaue, ziemlich grofse Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurden.

Hierbei gelang es, trotz der geringen Menge des disponiblen Kupfersalzes, Krystalle von fast Zolllänge und von mehr als 2 Grammen Gewicht zu erzeugen. Sie waren ziemlich gut mefsbar. Die Messungen ergaben Folgendes:

Die Krystalle sind schiefe rhombische Prismen, die fast symmetrisch erscheinen. Sowohl ihre stumpfen als ihre scharfen Seitenkanten sind mit Abstumpfungen versehen. Die Flächen, wodurch letztere abgestumpft sind, zeigen sich besonders ausgebildet. Auf der Abstumpfungsfläche der stumpfen Seitenkante ist eine schiefe Endfläche ungefähr gerade aufgesetzt, welche nach links hinüber mit der Abstumpfungsfläche der scharfen Seitenkante einen über den Rechten hinausgehenden Winkel bildet, während nach rechts hinüber zuweilen eine, selten zwei die Kante gerade abstumpfende Flächen auftreten. Beistehende Figur giebt ein Bild dieser Krystalle.



Die Messungen der Winkel ergaben Folgendes im Mittel:

$A:S = 138^\circ\ 48'$
$B:S = 128\ \ 30$
$p:B = 87\ \ 7$
$p:A = 116\ \ 46$
$p:\varepsilon = 141\ \ 0$
$\varepsilon:B = 126\ \ 27$
$\varepsilon:\eta = 164\ \ 55$
$\eta:B = 141\ \ 36$
$A:B = 93\ \ 19$

Leider spiegelte gerade die Fläche B, die am stärksten ausgedehnte, nur sehr unvollkommen, so dafs die um dieselbe liegenden Winkel nicht genau gemessen werden konnten. Es gelang mir nur die Lage von $p:B$ genau zu be-

stimmen. Die wenigen Krystalle, welche zu diesen Messungen gedient hatten und an denen die Fläche *B* vollkommen genug spiegelte, hatten zufällig sehr wenig andere, gut spiegelnde Flächen. Ich gebe daher nur die Werthe für die gemessenen Winkel, ohne weitere Folgerungen aus denselben zu ziehen.

Die Krystalle des äthoxacetsauren Kupferoxyds haben die schon früher angegebenen Eigenschaften. Ich habe nur noch den Grad ihrer Löslichkeit bestimmt. 100 Theile Wasser nehmen von dem wasserfreien Salze 12,34 Theile auf, also von dem krystallisirten 14,22 Theile. 5,3467 Grm. einer bei 14° C. gesättigten Lösung derselben hinterliefsen nämlich 0,5872 Grm. des wasserfreien Salzes. Von Alkohol, namentlich von kaltem, wird es schwerer aufgelöst. 4,5816 Grm. einer bei 13°,5 C. gesättigten Lösung des wasserfreien Salzes in Alkohol von dem spec. Gewicht 0,825 hinterliefsen 0,0690 Grm. des wasserfreien Salzes. 100 Theile Alkohol von dieser Concentration lösen also bei dieser Temperatur 1,53 Theile des wasserfreien und 1,74 Theile des wasserhaltigen Salzes.

Die Analysen dieses Salzes führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,3165 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes hinterliefsen geglüht 0,0925 Grm., d. h. 29,23 Proc. Kupferoxyd.

II. 0,3487 Grm. der lufttrocknen Krystalle verloren durch Trocknen bei 100° C. 0,0412 Grm. Wasser, entsprechend 11,82 Proc. Die hinterbliebenen 0,3075 Grm. der trocknen Substanz hinterliefsen 0,0889 Grm. Kupferoxyd. Das Salz enthält danach 28,91 Proc. davon.

III. 0,3282 Grm. verloren bei 100° 0,0437 Grm. an Gewicht. Das Salz enthält danach 13,31 Proc. Wasser. Die rückständigen 0,2845 Grm. lieferten bei der Elementaranalyse 0,3642 Grm. Kohlensäure 0,1317 Grm. Wasser und 0,0865 Grm. Kupferoxyd, entsprechend 0,09933 Grm. oder 34,91 Proc. Kohlenstoff, 0,01463 Grm. oder 5,14 Proc. Wasserstoff und 30,40 Proc. Kupferoxyd.

Hieraus folgt folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	berechnet.	
Kohlenstoff	—	—	34,91	35,63	8 C
Wasserstoff	—	—	5,14	5,20	7 H
Sauerstoff	—	—	29,55	29,70	5 O
Kupferoxyd	29,23	28,91	30,40	29,47	1 CuO
			100	100.	

Die analytischen Resultate stimmen zum Theil nicht genügend mit der Theorie überein. So differirt auch die Wasserbestimmung bei einem Versuche um fast 1,5 Proc. Das Salz scheint daher schwer sich trocknen zu lassen, ohne zum Theil zersetzt zu werden. Schon früher ist angegeben, daſs wenn dasselbe einer Temperatur von 100° C. ausgesetzt wird, es zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt, die um so consistenter bei dieser Temperatur wird, je mehr das Wasser sich verflüchtigt. Die letzten Quantitäten Wasser entweichen dann sehr schwer und langsam, so daſs, wenn man in kurzen Intervallen die Wägungen folgen läſst, man keine Abnahme des Gewichtes bemerken kann. Bei dem ersten Versuche mag die Austrocknung beinahe vollendet gewesen seyn, bei dem zweiten aber nicht vollkommen, obgleich die gefundene Menge Krystallwasser mit der Theorie sehr gut übereinstimmt, was sich durch einen Gehalt des angewendeten Salzes an hygroskopischer Feuchtigkeit erklärt. Daher der Mindergehalt an Kupferoxyd. Bei dem dritten Versuch war die Temperatur des Luftbades gleich von Anfang 100 bis 110° C. Deshalb mag wohl mit den Wasserdämpfen etwas Aethoxacetsäure mit ausgetrieben worden seyn. Daher das Zuviel an Krystallwasser in der krystallisirten, das Zuviel an Kupferoxyd und der Verlust an Kohlenstoff und Wasserstoff in der trocknen Substanz.

Um nun eine genauere Analyse zu erhalten, wurden die Krystalle selbst dazu verwandt. Sie wurden zerrieben und zur möglichsten Entfernung der anhängenden Feuchtigkeit anhaltend zwischen Flieſspapier stark gepreſst.

0,4437 Grm. derselben lieferten 0,5048 Grm. Kohlensäure, 0,2371 Grm. Wasser und 0,1123 Grm. Kupferoxyd,

entsprechend 0,13767 Grm. oder 31,03 Proc. Kohlenstoff, 0,02634 Grm. oder 5,94 Proc. Wasserstoff und 25,31 Proc. Kupferoxyd.

	gefunden	berechnet	
Kohlenstoff	31,03	31,43	8 C
Wasserstoff	5,94	5,89	9 H
Sauerstoff	37,72	36,68	7 O
Kupferoxyd	25,31	26,00	1 Cu O
	100.	100.	

Diese Zahlen stimmen wie man sieht ebenfalls nicht ganz genau mit der Theorie überein. Sie erklären sich aber, wenn man einen Gehalt von etwas über 1 Proc. hygroskopischer Feuchtigkeit in dem Salze annimmt. Um diefs festzustellen, dazu dienten noch folgende Wasser- und Kupferoxydbestimmungen.

I. 0,3265 Grm. des Salzes verloren bei 40° C. einige Zeit getrocknet 0,0008 Grm. an Gewicht. Bei dieser Temperatur findet kein Verlust an Krystallwasser statt. Die restirenden 0,3257 Grm. verloren zunächst bei 60° schon bedeutend an Gewicht. Das Trocknen wurde dann bei 80° fortgesetzt, bis das Gewicht bei dieser Temperatur constant blieb. Erst zuletzt wurde die Substanz bis 100° C. nur kurze Zeit erhitzt, ohne dafs der Punkt abgewartet worden wäre, wo sich bei dieser Temperatur kein Gewichtsverlust mehr bemerkbar machte, weil ich fürchtete, es möchte eine weitere Zersetzung des Salzes eintreten können. Die 0,3257 Grm. von hygroskopischer Feuchtigkeit möglichst befreiter Substanz verloren so 0,0389 Grm. an Gewicht, enthielten also 11,94 Proc. Wasser, und hinterliefsen beim Glühen 0,0829 Grm., d. h. 25,45 Proc. Kupferoxyd. Die Theorie verlangt 11,79 Proc. Wasser und 26,00 Proc. Kupferoxyd.

Hiernach kann das untersuchte Salz nicht vollkommen genug getrocknet worden seyn. Diefs wird durch folgenden Versuch bestätigt, bei welchem zuerst das Wasser bei

niederer Temperatur ohne Schmelzung desselben ausgetrieben und dann die Trocknung bei 100° C. so lange fortgesetzt wurde, bis selbst zweimal nach $1\frac{1}{2}$ Stunden kein Gewichtsverlust mehr bemerkt werden konnte.

0,4412 Grm. wasserhaltige hinterliefsen hiebei 0,3844 Grm. trockner Substanz, verloren also 0,0568 Grm. d. h. 12,87 Proc. Wasser. Der Rückstand lieferte beim Glühen 0,1130 Grm., enthielt also 29,40 Proc. Kupferoxyd. Die Theorie verlangt 29,47 Proc.

Die Menge des ausgetriebenen Wassers ist wieder etwas zu grofs, und zwar etwa um 1 Proc. Es folgt also daraus, dafs das Salz mit grofser Hartnäckigkeit so viel hygroskopische Feuchtigkeit zurückhält. Seine Formel ist aber $C^8H^7O^5 + CuO + 2HO$.

Aus diesem Salze die Aethoxacetsäure darzustellen scheint nun äufserst leicht. Doch begegnete ich dabei noch einer Schwierigkeit. Die wäfsrige Lösung desselben nämlich lieferte mittelst Schwefelwasserstoffgas eine Flüssigkeit, aus der sich das Schwefelkupfer nicht gänzlich absetzen wollte. Die Befürchtung, die sich daraus ergab, das Schwefelkupfer möchte beim Filtriren mit durch das Filtrum gehen, bestätigte sich bei dem Versuch. Deshalb wurde die sehr verdünnte Flüssigkeit, während fortdauernd ein Strom Schwefelwasserstoffgas durch dieselbe geleitet wurde, anhaltend bis nahe zum Kochpunkt erhitzt, und dann heifs filtrirt. Nun flofs sie fast ganz klar aber etwas gefärbt durch das Filtrum. Das Filtrat wurde, nach dem es längere Zeit in der Wärme gestanden hatte, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, der Destillation unterworfen. Hierbei ging zuerst ein saures Wasser über. Als endlich nur eine geringe Menge Flüssigkeit rückständig war, hatte sich ein unbedeutender schwarzer Bodensatz abgesetzt, der abfiltrirt wurde. Die nun ganz farblose Flüssigkeit enthielt kein Kupfer. Aus ihr kann mit Leichtigkeit das Aethoxacetsäurehydrat gewonnen werden, wenn man sie allmählich destillirt. Das zuletzt übergehende ist die reine Säure.

Ich habe die so gewonnene Aethoxacetsäure nicht näher untersucht, weil ich diese Arbeit Hrn. Rebling, der sich

augenblicklich mit Darstellung gröfserer Massen derselben beschäftigt, überlassen will, und es mir augenblicklich von gröfserem Interesse war, die rein dargestellte Säure zu anderweiten Versuchen zu benutzen, deren Resultate ich baldigst zu veröffentlichen hoffe.

IV. *Ueber das Vorkommen des Ozons im Mineralreiche; von Prof. A. Schrötter.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus d. XLI. Bd. d. Sitzungsberichte der Akademie d. Wissenschaften zu Wien.)

Schon in den älteren Werken über Mineralogie, wie unter andern in dem Handbuche von Hoffmann [1]) wird eine schwärzlich-violblaue, zusammengesetzte derbe Varietät von Flufsspath aufgeführt, der bei »Welsendorf« in der Ober-Pfalz unweit Amberg im geschichteten Granit bricht und dadurch ausgezeichnet ist, dafs derselbe beim Ritzen mit einem harten Körper oder noch mehr beim Zerreiben in einem Mörser einen starken, eigenthümlichen Geruch verbreitet. Dieser Geruch ist nach einigen Angaben ein bituminöser, nach anderen, wie bei Hoffmann, dem der Salzsäure ähnlich. In dem zweiten Theile »Naturgeschichte des Mineralreiches von Mohs« bearbeitet von Zippe (1839), wird S. 83 dieser Geruch als dem des Chlors ähnlich angegeben; nach Anderen ist er mit dem des Iodes übereinstimmend.

Schafhäutl, der bisher allein die Ursache dieses Geruches näher zu ermitteln suchte, findet ihn entschieden dem ähnlich, der sich aus angehauchtem oder der Luft ausgesetztem Chlorkalk entwickelt, und schreibt ihn einem Gehalte an »chloriger Säure« zu, deren Vorhandenseyn er

1) Dritter Band, 1. Abth. S. 112. 1816.

darin nach seinen Versuchen annehmen zu können glaubt [1]). Aus dem Folgenden wird sich aber ergeben, dafs dieselben hiezu nicht genügten, wie schon v. Liebig auch in einer Anmerkung zu dem citirten Aufsatze angedeutet hat. Es ist übrigens nicht zu leugnen, dafs der Geruch des Minerales beim Zerreiben dem der unterchlorigen Säure, besonders bei einigen Stücken, ziemlich ähnlich ist.

Zippe giebt zuerst in seinem neuesten Lehrbuche der Mineralogie (Wien, 1859) an, dafs einige, besonders die derben schwärzlich-violetten Abänderungen des Flufsspathes beim Reiben nach Ozon riechen [2]).

Dieser Umstand war es, der mich veranlafste die Sache näher zu untersuchen, zumal da Director Hörnes die Gefälligkeit hatte, mir ein Stück des Flufsspathes von Wölsendorf anzubieten, das schon beim Reiben mit einer Messerspitze stark und zwar, wie Zippe angiebt, nach Ozon roch. Es stammte aus einer älteren Sammlung und war durch Krantz nach Wien gelangt.

Zerreibt man ein auch nur erbsengrofses Stückchen dieses Flufsspathes in einem Achatmörser, so verbreitet sich ein Geruch, der so unverkennbar der des Ozons ist, dafs darüber kein Zweifel entstehen kann. Der Geruch ist so stark und unangenehm, dafs der Name »Stinkflufs«, den die Bergleute dem Minerale gegeben haben, ganz gerechtfertigt erscheint, und es begreiflich wird, dafs sie, wie Schafhäutl angiebt, beim Brechen desselben von Unwohlseyn befallen werden.

1) Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 46, S. 344. 1843. Der Fundort des Flufsspathes heifst dort »Welserdorf«, was sicher ein Druckfehler ist. In allen vor der citirten Arbeit erschienenen Werken findet sich nur der Name Welsendorf; erst in den späteren, wo die Angaben Schafhäutl's benutzt wurden, kommt »Welserdorf« vor. Auf der Generalstabskarte des Königreichs Bayern steht »Wölsendorf« und dieser Name ist daher der richtige. Ferner ist im obigen Aufsatze wohl die *unterchlorige*, nicht die *chlorige* Säure gemeint, da im vorliegenden Falle nur von dieser die Rede seyn kann.

2) Im Texte S. 303 heifst es zwar »nach Chlorgas«, in den Verbesserungen ist aber »Ozon« angegeben.

So auffallend und charakteristisch dieser Geruch aber auch ist, so genügt dieses einzige Merkmal doch nicht, weder das so unerwartete Vorkommen von Ozon in einem Minerale sicher zu stellen, noch das von Schafhäutl behauptete Vorhandenseyn der unterchlorigen Säure in demselben auszuschliefsen.

Hierüber läfst sich nur durch unzweideutige Versuche entscheiden, die einen directen Beweis für den einen oder den anderen der beiden Körper liefern. Diesen zu führen war aber mit besonderen Schwierigkeiten verbunden, da Reactionen der unterchlorigen Säure und die des Ozons durchgehends dieselben sind, nämlich kräftige Oxydationen, und überdiefs noch in dem Minerale eine Chlorverbindung enthalten ist, obwohl keine flüchtige, wie später gezeigt werden wird. Auch machen die geringen Mengen, um die es sich hier handelt, die Sache schwieriger als sonst der Fall wäre.

Ich will nun zuerst das von mir beobachtete Verhalten des Minerals gegen andere Körper beschreiben und dann zu den weiteren damit angestellten Versuchen übergehen.

Wird das Mineral unter einer Stärkelösung zerrieben und Iodkalium zugesetzt, so tritt sogleich die intensivste Iodreaction ein. Zerreibt man das Mineral unter einer Lösung von Iodkalium, so färbt sich die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Iod bräunlich und es verbreitet sich ein merklicher Iodgeruch.

Zerreibt man das Mineral trocken für sich, und hält einen befeuchteten Streifen Iodkaliumstärkepapier darüber, so färbt sich derselbe bald intensiv blau.

Alle diese Erscheinungen lassen sich bei Beobachtung der nöthigen Vorsichten auch mittelst Chlorkalk oder unterchloriger Säure hervorbringen.

Zerreibt man das Mineral unter Wasser, so verbreitet sich ein starker Geruch, der dem des Ozons am ähnlichsten ist, und daher auch an den der unterchlorigen Säure erinnert. Das von dem Minerale abfiltrirte Wasser zeigt weder eine Reaction auf Iodkaliumstärke, noch auf Chlor,

was beides bei unterchloriger Säure eintreten würde. Schon dieser Versuch zeigt also, dafs die Ursache des Geruches nicht in der Gegenwart einer Chlorverbindung liegen könne.

Wird das Mineral unter einer Lösung von reinem kohlensaurem Kali zerrieben, so entwickelt sich ein fast noch stärkerer Geruch als bei Wasser, und was sehr auffallend ist, dieser Geruch hat viel mehr Aehnlichkeit mit dem der unterchlorigen Säure als mit dem des Ozons. Bei Anwendung einer Lösung von Aetzkali verhält sich das Mineral ganz ebenso. In beiden Fällen verschwindet der Geruch nach dem Zerreiben sogleich. Die von dem Minerale abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wurde auf Chlor geprüft, aber nur eine so zweideutige Reaction erhalten, dafs nicht mit Sicherheit angegeben werden kann, ob wirklich Chlor darin enthalten war. Wie vorauszusehen, zeigt Chlorkalk unter denselben Umständen ein von dem des Minerals ganz verschiedenes Verhalten. Mit kohlensaurem Kali ist der Geruch ein viel schwächerer aber anhaltender, bei Aetzkali ist er gar nicht merkbar.

Es wurde schon oben angegeben, dafs das Mineral aus dem Iodkalium das Iod austreibt; dasselbe gilt auch, wie zu erwarten war, von den Bromverbindungen.

Sehr auffallend und für die vorliegende Frage entscheidend ist aber die Thatsache, dafs das Mineral mit Kochsalz zusammengerieben aus demselben auch das Chlor ausscheidet.

Diefs ist nicht nur durch den ganz bestimmten Chlorgeruch, der sich hierbei entwickelt, zu erkennen, sondern auch durch die deutliche Chlorreaction, welche eintritt, wenn eine mit Silberchloridlösung benetzte Glasplatte über das mit befeuchtetem Kochsalze gemischte Mineral gleich nach dem Zusammenreiben gehalten wird. Hieraus geht unzweifelhaft hervor, dafs das riechende Princip des Wölsendorfer Flufsspathes keine Chlorverbindung ist, da doch nicht angenommen werden kann, dafs in diesem Falle Chlor von einer Chlorverbindung ausgetrieben werde. Eben so sicher folgt hieraus ferner, dafs das Ozon die Ursache die-

ses Geruches ist, denn unter den gegebenen Umständen vermag nur der Sauerstoff in seiner allotropen Modification als Ozon das Chlor aus den festesten Chlorverbindungen auszutreiben, wie schon Schönbein und später Baumert bei seinen vortrefflichen Untersuchungen über das Ozon gezeigt hat.

Der folgende Versuch spricht nicht weniger bestimmt für die Gegenwart des Ozons in dem Minerale. Wird dasselbe nämlich mit Rufs, der vorher durch Kohlensulfid von allen anhängenden Theerbestandtheilen befreit war, und nur Spuren von Asche hinterliefs, trocken oder mit Wasser benetzt zusammengerieben, so ist keine Spur eines Geruches wahrzunehmen. Bei Chlorkalk ist der Geruch anfangs zwar auch schwächer als sonst, er tritt aber bald und zwar ganz unverändert hervor.

Beim Zusammenreiben des Minerals mit Schwefel nimmt man einen Geruch war, der ziemlich deutlich an den des Chlorschwefels erinnert.

Unter allen angeführten Thatsachen sind nur zwei, nämlich die eben angegebene und das Verhalten des Minerals beim Zerreiben unter Kalilösung, die auf unterchlorige Säure hindeuten, sich aber nur auf den Geruch beziehen. Direct für diese Säure spricht kein einziger Versuch, wohl aber sprechen mehrere bestimmt dagegen. Ich werde weiter unten auf das Verhalten gegen Schwefel und bei Kalilösung zurückkommen.

Es war nun noch nöthig das Verhalten des Minerales beim Erwärmen zu untersuchen. Wird es auf einem Platinlöffel vorsichtig erwärmt, so ist bei einer gewissen Temperatur ein ziemlich rasch verschwindender Ozongeruch wahrnehmbar. Beim stärkeren Erwärmen ist nichts mehr davon merkbar. Die blau gebliebenen Stücke riechen aber beim Zerreiben selbst dann noch, wenn sie sich schon angefangen haben zu entfärben.

Beim stärkeren Erhitzen verliert das Mineral gänzlich seine dunkelblaue Farbe und erscheint dann von beigemengtem Eisenoxyd blafs röthlich gefärbt.

Bringt man ein auch nur erbsengroſses Stückchen des Minerales in eine Proberöhre und hält mittelst eines Glasstabes einen befeuchteten Streifen Iodkaliumstärkepapier in dieselbe, während man die Stelle, wo das Mineral liegt, erwärmt, so wird das Papier anfangs blau, dann sogar ganz schwarz, wie nur immer bei der stärkeren Iodausscheidung.

Die Temperatur, bei der diese Reaction eintritt, konnte ich bisher nicht genau bestimmen. Auffallend ist es aber, daſs das Mineral unter schmelzendem Paraffin bis zu einer Temperatur von 310° C. erhitzt, noch ganz unverändert bleibt und nach dem Erkalten zerrieben den ursprünglichen Geruch zeigt.

Auf das angegebene Verhalten des Minerales beim Erwärmen lieſs sich ein Verfahren gründen, um definitiv zu entscheiden, ob wirklich Ozon in demselben enthalten sey oder nicht. Zu diesem Behufe wurde es in einer Verbrennungsröhre in einem langsamen Strome von atmosphärischer Luft erhitzt, und dieser dann über stark glühende Porcellanstücke geleitet, die sich in dem vorderen Theile des Rohres befanden, der schief abwärts gebogen und eng ausgezogen war. Dieser Theil der Röhre wurde in einen wie



die obenstehende Figur zeigt, gestalteten Kugelapparat, der in $\frac{1}{6}$ der Naturgröſse dargestellt ist und Iodkaliumstärkelösung enthielt, geleitet. Diese war, wie ich mich vorher mittelst höchst verdünnten Chlorwassers überzeugte, von äuſserster Empfindlichkeit. Die atmosphärische Luft, welche aus einem Gasometer zuströmte, ging zuerst durch eine

concentrirte Aetznatronlösung, dann durch ein Rohr mit Baumwolle.

Enthält nun das Mineral nur Ozon, so darf die Iodkaliumstärkelösung von dem durch sie gehenden Luftstrom keine Aenderung erleiden, da das Ozon, indem es durch die erhitzten Porcellanstücke geht, vollkommen zerstört, d. h. in die sogenannte passive, gewöhnliche Modification des Sauerstoffs umgewandelt wird. Ist hingegen unterchlorige Säure allein in dem Minerale enthalten, so wird dieselbe durch die erhitzten Porcellanstücke in Chlor und Sauerstoff zerlegt, ersteres scheidet aber dann Iod aus und die vorgeschlagene Flüssigkeit mufs gebläut werden. Wären endlich sowohl Ozon als auch unterchlorige Säure in dem Minerale vorhanden, so würde zwar eine Abscheidung von Iod stattfinden, diese müfste aber um so geringer seyn, je gröfser die in dem Minerale enthaltene Menge von Ozon im Verhältnisse zur Menge der unterchlorigen Säure wäre.

Der Versuch zeigte, dafs nur eine höchst unbedeutende, gar nicht in Betracht kommende Abscheidung von Iod an dem Rande der Röhre, durch welche die Luft in die Stärkelösung trat, stattfand, eine Reaction, welche offenbar nur von einer höchst geringen Menge Ozon herrührte, die der Zersetzung trotz aller Vorsicht entgangen war. Der Versuch wurde überdiefs mit 19 Grammen Flufsspath angestellt, durch welche, nach den weiter unten angegebenen Daten, mindestens 0,03 Grm. Iod ausgeschieden worden wären, die eine aufserordentlich starke Reaction hervorgebracht hätten. Es handelt sich also nicht um zweifelhafte Anzeigen, und das Resultat mufs als ein absolut verneinendes angesehen werden. Bei einem früheren Versuche, wo die Schicht der Porcellanstückchen, durch welche die Luft streichen mufste, nicht genug lang war, und auch nicht hinreichend stark erhitzt wurde, nahm die ganze Stärkeflüssigkeit eine lichte blaue Färbung an, was deutlich zeigt, dafs die Spur von Iodabscheidung, die bei dem oben beschriebenen Versuche noch stattfand, durch eine etwas län-

gere Schicht von Porcellanstückchen vollständig hätte vermieden werden können.

Es wurde nun ganz auf dieselbe Weise ein Versuch gemacht, bei welchem aber statt Iodkaliumstärke eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd in dem Kugelapparate sich befand. Dieser Versuch ergab, dafs keine Spur von Silberchlorid abgeschieden wurde, dafs das Mineral also keine flüchtige Chlorverbindung enthält.

Fafst man nun alle hier angeführten Thatsachen zusammen, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dafs der Flufsspath von Wölsendorf Ozon enthält, und dafs dieses den Geruch und die Reactionen desselben bedingt. Es mag nun noch die Menge desselben bestimmt werden, da es doch, wenn diese auch sehr variabel seyn mufs, von Interesse ist, eine Vorstellung hierüber zu erhalten.

Es wurde zu diesem Behufe eine gewogene Menge des Minerales unter Iodkaliumstärke im Achatmörser möglichst fein zerrieben, unterschwefligsaures Natron von bekanntem Gehalte bis zur Zerstörung der blauen Farbe zugesetzt und dann mit Iodlösung zurücktitrirt, um das im Ueberschufs zugesetzte unterschwefligsaure Natron zu bestimmen.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

I. Die mit 1,6 Grm. Flufsspath erhaltene tiefblaue Flüssigkeit wurde mit 0,25 Cubikcent. Normallösung von unterschwefligsaurem Natron entfärbt, welche 0,00606 Iod zu binden vermochte, da in 4 Cubikcent. derselben 0,1896 Grm. unterschwefligsaures Natron enthalten waren, welchen 0,09701 Iod entsprechen. Zum Zurücktitriren wurden 1,2 Cubikcent. Iodlösung gebraucht, in welchen 0,00119 Iod enthalten waren.

Die durch das Mineral ausgeschiedene Iodmenge beträgt demnach

$$0,00606 - 0,00119 = 0,00487.$$

II. Für 6,654 Grm. Flufsspath wurden 0,6 Cubikcent. von obiger Lösung des unterschwefligsauren Natrons verbraucht; zum Zurücktitriren waren 2,4 Cubikcent. derselben

Iodlösung erforderlich, die ausgeschiedene Iodmenge beträgt demnach

$$0{,}01455 - 0{,}00238 = 0{,}01217.$$

III. Für 5,822 Grm. Flufsspath wurden 1 Cubikcent. unterschwefligsaures Natron verwendet, zum Zurücktitriren 14,4 Iodlösung. Die ausgeschiedene Iodmenge beträgt demnach

$$0{,}02425 - 0{,}01428 = 0{,}00997.$$

Berechnet man diese Resultate auf Ozon, indem man für 1 Aequivalent Iod, 1 Aequivalent Sauerstoff setzt, so hat man in Procenten

I. 0,3043 Iod, daher 0,0191 Ozon.
0,1828 » » 0,0115 »
0,1712 » » 0,0108 »

Jede dieser Zahlen drückt die in den untersuchten Stücken des Minerales enthaltene Ozonmenge sehr genau aus, was in der Natur der Methode liegt. Dafs die erste Bestimmung eine fast doppelt so grofse Zahl gab als die beiden anderen, hat seinen Grund darin, dafs zu derselben möglichst reine, von dem den Flufsspath in allen Richtungen durchsetzenden Quarze möglichst freie Stücke genommen wurden, während zu den beiden andern Bestimmungen Stückchen dienten, die nicht besonders ausgewählt wurden. Man wird also der Wahrheit wohl sehr nahe kommen, wenn man 0,02 Proc. als das Maximum des Gehaltes an Ozon für den Flufsspath von Wölsendorf annimmt. Mehr davon dürfte sich wohl kaum darin finden, denn alle anderen Stücke, die ich erhielt, zeigten einen weit schwächeren Geruch als das mir zuerst von Director Hörnes zugekommene. Selbst in einer bedeutenden Sendung, die ich der Güte des Hrn. Bergrathes Gümbel in München verdanke, der die Gefälligkeit hatte den Flufsspath für mich in Wölsendorf brechen zu lassen, fand sich nicht ein Stück, das die Ozonreaction so stark gezeigt hätte als das zuerst erhaltene. Ich habe daher auch alle hier beschriebenen Versuche mit einem Theile dieses Stückes gemacht, und zu denselben nur etwa 300 Grm. des Minerales verbrauchen können.

Ich will nun auf den bereits mitgetheilten Umstand zurückkommen, daſs beim Zusammenreiben des Fluſsspathes mit Alkalien der Geruch bedeutend verändert und dem der unchlorigen Säure viel ähnlicher wird. Es bleibt dieſs jedenfalls eine sehr beachtenswerthe Thatsache, die wohl, bis nicht bedeutend gröſsere Mengen eines sehr ozonreichen Fluſsspathes zur Untersuchung verwendet werden können, kaum ihre genügende Erklärung finden wird. Rührt der durch die Alkalien so auffallend modificirte Geruch wirklich von unterchloriger Säure her, was freilich erst durch einen directen Versuch erwiesen werden müſste, so konnte diese wohl nur dadurch entstehen, daſs das Ozon die in dem Minerale enthaltene, wie oben gezeigt wurde, nicht flüchtige Chlorverbindung zerlegt, und daraus nicht bloſs das Chlor austreibt, sondern es noch überdieſs zu unterchloriger Säure oxydirt. Der Umstand, daſs der Geruch beim Zerreiben des Minerales unter Aetzkalilösung fast ganz so ist wie beim kohlensauren Kali, spricht freilich nicht für diese Ansicht, da im ersteren Falle der Geruch ganz verschwinden sollte. Leitet man stark ozonirte Luft, wie man sie mittelst des vortrefflichen Apparates von Siemens erhält, durch Kalilösung, so ändert sich der Geruch gar nicht; wendet man aber eine Kochsalzlösung an, so tritt in der That eine freilich nur sehr schwache Reaction ein, wenn man Iodkaliumstärkelösung nach einiger Zeit zusetzt. Ich muſs die weitere Prüfung dieser Ansicht für jetzt verschieben, denke aber später wieder darauf zurückzukommen.

Eine weitere Frage ist die über die Entstehung, und die Art wie das Ozon in dem Minerale vorhanden ist. Hängt das Auftreten des Ozons mit dem färbenden Principe des Fluſsspathes zusammen? Welcher Natur ist dieses? Ist ozonirte Luft in dem Minerale eingeschlossen, wie ähnliche Einschlüsse oft genug bei anderen Mineralien beobachtet wurden? Ist vielleicht nur jener Fluſsspath von der bestimmten Varietät ozonhaltig, der längere Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt war? Ueber diese und ähnliche Fragen Untersuchungen anzustellen, war gegenwärtig nicht

meine Absicht; ich wollte vorläufig nur feststellen, dafs Ozon in dem Minerale enthalten sey. Sehr wahrscheinlich ist es fertig darin vorhanden, da sonst durch Reiben *oder* durch Erwärmen Ozon entstehen müfste, was, bei der Verschiedenheit dieser beiden Vorgänge, im vorliegenden Falle doch wohl nicht anzunehmen ist. Das Ozon ist kein so leicht veränderlicher Körper, da es doch nicht lange Zeit in dem Minerale enthalten seyn könnte, da es doch sogar im Terpentinöl, Aether u. dergl. jahrelang unverändert bestehen kann. Es schien mir daher von einigem Interesse zu versuchen, ob nicht Stücke der geeigneten Varietät des Flufsspathes, die kein oder nur sehr wenig Ozon enthielten, sich stärker damit beladen, wenn sie längere Zeit einer ozonhaltigen Luft ausgesetzt wurden. Es wurden zu diesem Behufe ungefähr 40 Grm. erbsengrofser Stücke Flufsspath von gleichförmiger Beschaffenheit in zwei Partien getheilt, so dafs man annehmen konnte, die in jeder derselben enthaltene Menge von Ozon sey die gleiche.

16,9 Grm. dieses Flufsspathes wurden mit Iodkaliumstärke zusammengerieben und nach dem obigen Verfahren der Ozongehalt bestimmt. Es wurden durch dieselben 0,0003 Grm. Iod abgeschieden, was einem Ozongehalte von 0,00011 Proc. entspricht.

Die zweite Partie dieses Flufsspathes wurde nun durch sechs Stunden in einer Röhre einem Strome von stark ozonirter Luft ausgesetzt. 16,027 Grm. des Minerals schieden 0,00278 Grm. Iod aus; diefs entspricht einem Gehalte von 0,001 Proc. Ozon.

Es hatte sich also der Ozongehalt in dieser kurzen Zeit nahe verzehnfacht und dieser Unterschied war, was gewifs merkwürdig ist, bei diesen an sich so kleinen Mengen sogar durch den Geruch beim Reiben erkennbar.

Auch Bimssteinstücke, die längere Zeit der ozonirten Luft ausgesetzt wurden, reagiren auf Iodkaliumstärke. Es spricht somit alles für die Annahme, dafs das Ozon fertig gebildet in dem Minerale vorhanden und davon absorbirt sey. Selbst der Umstand, dafs nur die schwach glänzenden

Stücke mit weniger deutlichen Zusammensetzungsflächen, die ziemlich leicht zerreiblich sind und auch viel Luft beim Erwärmen in Paraffin abgeben, reich an Ozon sind, ist mit dieser Ansicht in vollkommener Uebereinstimmung. Bei hinreichendem Materiale werden sich alle diese Fragen mit Bestimmtheit entscheiden lassen. Es ist daher schon aus diesem Grunde nachzuforschen, ob nicht auch an anderen Orten ozonhaltiger Flufsspath vorkomme, und ob der Geruch, den man an anderen Mineralien so häufig beobachtet und wahrscheinlich mit Unrecht durchweg als bituminös bezeichnet wird, nicht ebenfalls mitunter von einem Ozongehalte desselben herrühre. Die Mittheilung, welche mir Hr. Director Löwe machte, dafs auch in Joachimsthal ein blauer erdiger Flufsspath vorkommt, der einen ähnlichen Geruch beim Reiben zeigt, war daher für mich von grofsem Interesse.

Durch Hrn. von Lill, Director beim k. k. General-Probir-Amte, erhielt ich ein Stück dieses Flufsspathes mit der Etiquette »*Fludengang*, Barbarastollen im Liegenden des Eliasganges der westlichen Grubenabtheilung, 1850,« und überzeugte mich, dafs er beim Zerreiben noch stärker riecht als das Stück von Wölsendorf; der Geruch ist aber dem nach unterchloriger Säure ähnlicher als dem nach Ozon. Gerade dieser Umstend macht diese Varietät sehr merkwürdig; das mir zu Gebote gestellte Stück war aber nicht ausreichend, um damit weitere Versuche vornehmen zu können. Hoffentlich werde ich in den Besitz einer gröfseren Menge von diesem Minerale gelangen und denke dann den Gegenstand wieder aufzunehmen.

V. *Ueber Wolfram und einige seiner Verbindungen; von Dr. F. A. Bernoulli.*

Nachdem Scheele im Jahre 1781 in dem *lapis ponderosus* eine neue Metallsäure entdeckte [1]), deren Identität mit der im Wolfram-Mineral enthaltenen die Gebrüder Don Joseph und Don Fausto de Luyart [2]) später nachwiesen, und aus welcher sie das von ihnen Wolfram genannte Metall zuerst in pulverförmigem Zustande darstellten, sind eine grofse Zahl von Arbeiten über diesen Gegenstand ausgeführt worden, deren hervorragendste unstreitig die von Berzelius ist, welcher zuerst das Aequivalent des Wolfram bestimmte, und eine grofse Anzahl von Verbindungen untersuchte. Der gröfste Theil der übrigen Arbeiten beschränkte sich auf die in der Natur vorkommenden Wolframiate, und nur wenige suchten die von Berzelius angestellten Untersuchungen zu bestätigen und weiter auszuführen.

In der Technik fanden bisher nur sehr vereinzelte und mifsglückte Versuche statt, die Oxyde des Wolframs als gelbe und blaue Farbe in den Handel zu bringen [3]) bis zu Ende des Jahres 1858 Mushet [4]) in England ein Patent auf die Anwendung des Wolframs bei der Stahlfabrication nahm, durch welches dem bisher als werthlos betrachteten

1) C. G. Scheele *opuscula chemica et physica, latine vertit* G. F. Schäffer *Lipsiae MDCCLXXXIX, p.* 119 *etc.*

2) Chemische Zergliederung des Wolframs und Untersuchung eines neuen darin befindlichen Metalles von Don Joseph und Don Fausto de Luyart, aus dem Englischen des Carl Cullen übersetzt von Gren, Halle 1786.

3) Nach Quenstedt's Handbuch der Mineralogie S. 418 wurde in Connecticut der Versuch gemacht, den dort natürlich vorkommenden Wolfram-Ocker ($\dddot{W}$) als gelbe Farbe zu verwerthen, und das blaue Oxyd wurde vor mehreren Jahren von dem Besitzer einer chemischen Fabrik zu Berlin als Farbe zu benutzen versucht.

4) Dingler's Polytech. Journal Bd. CLV, S. 316.

Metall, dessen Erze kaum als Wege-Pflasterungs-Material benutzt wurden, in kurzer Zeit ein nicht unbedeutender Werth beigelegt wurde.

Je mehr die Technik aber einen Körper in ihren Bereich zieht, um so mehr muſs auch die Wissenschaft bemüht seyn, Licht über einzelne Vorgänge zu verbreiten, und durch genaues Erforschen der verschiedenen Eigenschaften, der Technik neue Fingerzeige zu geben, den betreffenden Körper womöglich naturgemäſser, also besser zu benutzen.

Von diesem Gesichtspunkt ausgehend, war die erste Idee für meine Untersuchungen die, verschiedene Legirungen des Wolfram-Metalles darzustellen und zu untersuchen, und hierzu schien es zunächst wichtig, und als Ausgangspunkt fast nothwendig, das reine Metall nicht wie bisher in pulverförmigem, sondern in geschmolzenem Zustande zu erhalten, um so die chemischen und physicalischen Eigenschaften besser kennen zu lernen, als dieſs bei fein vertheiltem Staube möglich ist. Wenn ich die zu diesem Zwecke angestellten Versuche hier beschreibe, so geschieht dieſs nur um nachzuweisen, daſs die bisherigen Angaben über etwaige Schmelzbarkeit des Wolfram-Metalles, wenn auch in den kleinsten Körnern, wohl auf Irrthümern beruht haben müssen, da mir Mittel zur Erzeugung von Temperaturen zu Gebote standen, die wenigen zugänglich sind, und ich dennoch eine nur zusammengesinterte, keineswegs geschmolzene Masse erhielt. Die betreffenden Schmelzversuche wurden auf der hiesigen Königlichen Eisengieſserei angestellt, deren Betriebs-Vorrichtungen mir zu diesem Zwecke mit liberalster Bereitwilligkeit vom Hrn. Bergrath Schmidt zur Disposition gestellt waren, und zwar wurden Tiegelöfen von vorzüglicher Beschaffenheit mit dahinterliegenden 36 Fuſs hohen, weiten Essen benutzt.

Bei sämmtlichen Versuchen wurde eine Wolframsäure angewandt, die chemisch rein auf eine unten näher zu beschreibende Weise dargestellt war. Von dieser wurde nach der ursprünglichen Angabe der Gebrüder de Luyart [1])

1) Gmelin Lehrbuch der Chemie Bd. II, S. 466.

zunächst eine gewogene Quantität mit etwas mehr reinen Kienrusses gemengt als zur Reduction nöthig war, und diefs Gemenge einer ziemlich intensiven Weifsglühhitze ausgesetzt, bei welcher der Tiegel nach Verlauf einer Stunde erweichte, und deshalb aus dem Feuer genommen werden mufste.

Bei dem Oeffnen zeigte sich ein von beigemengter Kohle schwarz gefärbtes Pulver, dafs ich durch Aufbereitung auf nassem Wege von der Kohle nicht vollständig zu befreien vermochte, und keine Spur von beginnender Schmelzung zeigte.

Um die Beimengung der Kohle zu vermeiden, fütterte ich zum zweiten Versuch einen hessischen Tiegel mit Kohlenstaub aus, der mit Wasser zu einem Teig angerührt war, trocknete ihn sorgfältig, brachte in die Höhlung die Wolframsäure, bedeckte dieselbe mit Kohlenstaub, verschlofs den Tiegel mit einem passenden Chamotte-Deckel, und erhielt auf diese Weise nach $\frac{3}{4}$stündigem Weifsglühen eine zwar von Kohle freie aber auch nicht geflossene metallische Masse.

Die Temperatur war im Ofen inzwischen so gesteigert worden, dafs bei dem dritten auf dieselbe Weise angestellten Versuch nach $\frac{1}{2}$stündigem Glühen der hessische Tiegel vollständig zerflossen war, so dafs nur noch der, an den zur Unterlage dienenden Chamotte-Stein angeschmolzene Boden mit einem Minimum von Wolframsäure zu finden war. Diefs nöthigte mich vor allen Dingen auf feuerfestere Materialien zu denken, und wandte ich demzufolge bei noch drei anderen Versuchen die besten neuen amerikanischen Schmelztiegel an; doch widerstanden auch diese einer lange andauernden Weifsglühhitze nicht, und mufste ich nach $2\frac{1}{2}$stündigem Glühen dieselben aus dem Feuer nehmen. Die durch diesen Versuch erhaltene zusammengesinterte graue Masse mit lebhaftem Metallglanz wurde nun, um eine möglichst innige Berührung der Theilchen zu erzielen, und die Vereinigung zu Tropfen dadurch zu erleichtern, wiederum in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gebracht, und darin

festgestampft. Den Tiegel umgab ich mit Chamotte-Masse, und stellte ihn so in einen gröfseren amerikanischen Tiegel, den ich nochmals mit einer $1\frac{1}{2}''$ dicken Chamotte-Schicht umgab. Diefs ganze gegen eine möglichst lange Hitze gesicherte Tiegel-System wurde endlich mit einem eigens dazu geformten Chamotte-Deckel von $2\frac{1}{2}''$ Dicke und etwas conischer Form bedeckt, und, um ein Zerspringen zu vermeiden, 2 Tage lang vorsichtig getrocknet. Die Hitze steigerte sich allmählich in dem Ofen, in welchen der Tiegel gesetzt wurde, und hatte nach Verlauf von 2 Stunden bereits eine Intensität, wie ich sie selbst in Puddlings- und Schweifs-Oefen noch nicht gesehen habe. Leider standen mir keine Pyrometer zu Gebote, indessen kann ich anführen, dafs die von dem Coaks gebildeten Schlacken in dünnen Strahlen durch den Rost tropften, dafs eine über 1″ dicke Stange von Schmiedeeisen wenige Minuten in die Gluht gehalten, vollständig verbrannt und verschwunden war, und man im Innern des Ofens vor blendender Helligkeit erst nach langem Hineinblicken irgend etwas unterscheiden konnte.

Nach 8stündigem Feuern zeigte sich der Ofen in seinen oberen Theilen so verschlackt, dafs auf ein Fortsetzen dieses Versuches verzichtet werden mufste, indem die aus Chamotte bestehenden Ofenwände im Innern abschmolzen, und sich mit dem Tiegel vereinigten. Letzterer zeigte sich bei dem Herausnehmen als eine formlose Masse, in welcher nur der innerste Tiegel noch vollkommen erhalten war; das Wolframmetall aber zeigte sich durchaus nicht geflossen, wenn auch in einem ziemlich fest zusammengebackenen Zustande. Auch mit einem Zuschlag von Borax gelangte ich zu keinem besseren Resultate, und später setzte ich ein Stück des so erhaltenen Metalls der intensiven 18stündigen Hitze eines Porcellan-Gutbrennofens aus, ohne eine Spur von Veränderung in der Structur zu bemerken. Der Hitzegrad in den Porcellanöfen wird zwar für den stärksten länger anhaltenden gehalten, der zu erzielen ist; indessen glaube ich behaupten zu dürfen, dafs die Hitze bei den früheren Ver-

suchen eine bei Weitem höhere gewesen ist, und bin daher berechtigt als sicher anzunehmen,

dafs das Wolfram-Metall bei unseren jetzt vorhandenen Mitteln als unschmelzbar zu betrachten ist.

Das specifische Gewicht des Wolfram-Metalles wurde auf zweierlei Weise ermittelt, und

für das mit Kohle reducirte . . . . . . 17,1 — 17,3
für das mit Wasserstoff reducirte . . 17,9 — 18,2
gefunden. Früher wurde es auf . . . 17,22
von Allen und Aiken, auf 17,4
von Bucholz, und auf 17,6
von den Gebrüdern de Luyart bestimmt.

A. Legirungen des Wolframs mit anderen Metallen.

Die Legirungen des Wolframs sind bisher noch gar nicht untersucht worden, die einzige Notiz, die ich darüber gefunden, findet sich bei Berzelius [1]), wo es heifst: Mit anderen Metallen läfst sich das Wolfram zusammenschmelzen, und einige seiner Legirungen behalten einen gewissen Grad von Geschmeidigkeit, z. B. die mit Blei und Kupfer. In wiefern diese Angabe meinen Versuchen entspreche, werde ich weiter unten angeben. Ich habe die Legirungen mit folgenden Metallen darzustellen versucht:

Eisen, Kupfer, Blei, Antimon, Wismuth, Kobalt, Nickel, Silber, Gold.

a. Legirungen mit Eisen.

Da die Legirungen des Wolfram mit Eisen bereits Anwendung bei der Stahlfabrication gefunden haben, so schien mir das Studium derselben zunächst am Wichtigsten, und ich versuchte daher ein Zusammenschmelzen desselben mit Wolfram in den verschiedensten Verhältnissen, bei den bedeutenden Temperaturen, die ich mit den Schmelz-Vorrichtungen der Königlichen Eisengiefserei erzielen konnte. Die bei diesen Versuchen angewandten Eisensorten waren:

1) Berzelius Lehrbuch der Chemie Bd. II, S. 308.

1) Englisches, graues, gares Roheisen mit ziemlich viel ausgeschiedenem Graphit.
2) Graues bei Holzkohlen erblasenes, sehr reines (S̈i freies) Roheisen.
3) Weifses bei Coaks erblasenes Roheisen.
4) Spiegeleisen von der Saynerhütte bei Sayn.
5) Rohstahleisen ebendaher.
6) Gewöhnliches weifses Roheisen ebendaher.

Die Wolfram-Zusätze bestanden aus: 1) Wolframsäure, 2) Wolfram-Metall, 3) Wolfram, 4) Scheelit.

Die bisherige technisch angewandte Methode den Wolfram-Stahl zu bereiten, erfordert bereits eine Legirung mit Eisen vor der eigentlichen Stahlbereitung. Diese Legirung wurde auf eine ziemlich umständliche Weise dadurch bereitet, dafs Wolframerz in Stücken von Wallnufsgröfse in Kästen abwechselnd mit Kohle geschichtet, in einem Cementir-Ofen 72 bis 96 Stunden geglüht und dann, von der anhängenden Kohle befreit, mit Eisen zusammengeschmolzen wurde [1]). Ich ging bei der Darstellung von Wolfram-Eisen-Legirungen von dem Grundsatze aus, dafs die Wolframsäure bei sehr hoher Temperatur dem Eisen den Kohlenstoff entziehen, und dadurch reducirt werden könne; in wie weit diese Ansicht gerechtfertigt erschien und wie sie modificirt wurde, werden die nachstehend beschriebenen Versuche und Analysen darthun.

1. *Graues gares Roheisen* wurde in Form von Drehspänen, die ich direct unter grofsen Drehbänken auffing, und die vollkommen rein (ganz frei von Fett) waren, mit 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40 und 50 Proc. Wolframsäure innig gemengt, in amerikanischen Graphit-Schmelztiegeln einer heftigen Weifsglühhitze ausgesetzt, und bei den Versuchen bis zu 20 Proc. zunächst keine Kohle dem Gemenge beigefügt, um dem Eisen möglichenfalls allen Kohlenstoff zu entziehen, dann aber wurde auf den Boden des

1) Dingler's Polytechn. Journal Bd. CLV, S. 316. Andere Notizen über Wolframstahl und dessen Erfinder: Jahrbuch des schlesischen Vereins für Berg- und Hüttenwesen Bd. 1, S. 206 und 222.

Tiegels und über das Gemenge eine dünne Schicht Kohlenstaub gestreut, wenn mehr Wolframsäure zugesetzt wurde als zu reduciren bei dem Kohlegehalt des Eisens überhaupt möglich war. Bei 1 bis 3 Proc. Zusatz von $\dddot{W}$ ist wenig Veränderung des Eisens wahrzunehmen, ein wenig mehr bei 4 und 5 Proc.: bei 10 Proc. Zusatz erhält das Eisen stahlartige Eigenschaften, klingt sehr hell, ist hellgrau und äufserst feinkörnig im Bruch, und ein wenig schmiedbar; bei 15 Proc. Zusatz ist es fast reiner Stahl zu nennen, der indessen noch nicht die vollkommene Geschmeidigkeit hat, um als solcher verwandt werden zu können, die Härte aber in hohem Grade besitzt. Ich liefs eine eiserne Form für dünne quadratische Stäbe machen, diese wärmte ich gut an, und gofs die Proben hinein, um eine annähernde Gleichmäfsigkeit in der Beurtheilung zu erzielen. Einen solchen quadratischen Stab, welcher durch Zusammenschmelzen von 15 Proc. Wolframsäure mit 85 Proc. Drehspänen von grauem Gufseisen erhalten war, konnte ich im Schmiedefeuer ziemlich gut vorn zu einem Hartmeifsel austrecken, mit welchem ich, nachdem er angeschliffen und wie gewöhnlicher Stahl gehärtet war, Gufs- und Schmiedeeisen mit Leichtigkeit, ohne dafs er stumpf wurde, bearbeiten konnte. Bei den Proben mit 20 Proc. Zusatz von Wolframsäure zeigten sich dieselben Eigenschaften, die Härte war gröfser, die Geschmeidigkeit geringer: letzteres steigerte sich bei den weiteren Proben bis zu 50 Proc., wo ein Ausschmieden nicht mehr möglich war. Wenn bei einem bedeutenden Zusatz von Wolframsäure zu wenig Kohle vorhanden war, um Alles zu Metall zu reduciren, so griff die überschüssige Wolframsäure die Wandungen des Tiegels an, und bildete mit der Thonerde derselben und den im Eisen etwa befindlichen Unreinigkeiten eine grüne, poröse, ziemlich schwere Schlacke. Wurde das Gufseisen in gröfseren compacten Stücken mit der Wolframsäure zusammengeschmolzen, so erhielt ich stets, auch wenn ich bis 30 Proc. Wolframsäure zusetzte, ein weifses, dem Rohstahleisen, wie es in Sayner-

hütte bei Sayn erzeugt wird, ähnliches Product, welches, obgleich sehr hart und spröde, doch ausgeglüht sich ein wenig schmieden liefs. Das graue, bei Holzkohlen erblasene Roheisen zeigt im Allgemeinen dasselbe Verhalten als das bei Coaks erblasene, nur liefert es wegen seiner gröfseren Reinheint auch ein besseres Product. Ganz anders verhält es sich dagegen mit dem *weifsen Roheisen*, sey diefs nun an Kohlenstoff reicher (Spiegel-Eisen) oder ärmer (gewöhnliches weifses Roheisen). Die äufserst feinen Drehspäne von Hartwalzen, deren durch eiserne Formen abgeschreckte Oberflächen abgedreht wurden, und die sich daher sehr gut zum Zusammenschmelzen mit Wolframsäure eigneten, wurden in denselben Verhältnissen wie bei dem grauen Gufseisen, mit 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 Proc. Wolframsäure eingeschmolzen, und es stellte sich dabei heraus, dafs nur eine Legirung mit Wolfram entstand, wenn Kohlenstaub zugesetzt wurde, sonst aber die Wolframsäure fast sämmtlich verschlackte, und nur ein kleiner Theil mit in das Eisen überging. Bei einem Zusatz von Kohlenstaub, den ich am Passendsten auch hierbei theils auf den Boden, theils auf das Eisen streute, resultirten stets Legirungen wie bei dem Zusammenschmelzen mit grauem Eisen ganz homogener Beschaffenheit, aber stets von nicht stahlartigem Ansehen, sondern weifs im Bruch, von derselben Structur wie das angewandte Eisen, und nur unmerklich schmiedbar. Ganz dasselbe Resultat erhielt ich bei der Anwendung von Spiegeleisen, Rohstahleisen und gewöhnlichem bei Coaks erblasenen weifsem Roheisen, welche drei Sorten mir zu den Versuchen von der Saynerhütte geschickt wurden.

Ehe ich zu den aus diesen Schmelzversuchen zu ziehenden Schlüssen übergehe, mufs noch angeführt werden, dafs auch, um den Gränzpunkt der Schmelzbarkeit der Wolfram-Eisen-Legirungen kennen zu lernen, ein Zusammenschmelzen des Eisens bis zu 80 Proc. versucht wurde. Bei 75 Proc. Wolframsäure-Zusatz war bereits $1\frac{1}{2}$ Stunden der intensivesten Weifsglühhitze, bei der zwei in einandergestellte

Tiegel angewendet werden mufsten, nöthig, um einen geflossenen *regulus* zu erhalten; bei einem Zusatz von 80 Proc. gelang es mir nach dreistündigem heftigstem Glühen nicht einen *regulus*, sondern nur eine unregelmäfsig sich an die Wände anlegende blasige Masse zu erhalten, die im muschligen Bruch eine schöne silberartige weifse Farbe zeigte, und so hart war, dafs ich mit nicht einmal sehr scharfen Ecken Glas und Quarz mit Leichtigkeit ritzen konnte.

Um die technische Anwendbarkeit der so hergestellten Legirungen zu erproben, die bei der Anwendung von reiner Wolframsäure wegen der ziemlich schwierigen und darum kostspieligen Darstellungsweise nicht gut denkbar ist, wiederholte ich die Schmelzversuche sowohl mit gepulvertem Wolfram-Erz ($\dot{Fe}\dot{Mg} + \dddot{W}$) als auch mit Scheelit ($\dot{Ca}\dddot{W}$) unter den oben angegebenen Verhältnissen, und erhielt im Wesentlichen dieselben Resultate, nur dafs das im Wolfram enthaltene Mangan einen nicht unbedeutenden Einflufs auf die Legirungen ausübte, und dafs bei Anwendung von Scheelit eine innigere Mengung nothwendiger war als bei Anwendung von Wolframsäure und Wolfram, aber die Kalkerde auch ein Verschlacken der vorhandenen $\ddot{Si}$ bewirkte, und die Legirung auf diese Weise reiner ward.

Wurde endlich statt eines Zusatzes von Wolframsäure oder Wolfram-Erzen metallisches Wolfram angewandt, so zeigte sich dasselbe Verhalten, das graue Roheisen blieb grau, das weifse weifs.

Nach Angabe obiger Versuche springt durch das ganz andere Verhalten des weifsen und des grauen Roheisens die Ursache dieser Verschiedenheiten schon von selbst in die Augen: *dafs der im Eisen chemisch gebundene Kohlenstoff nämlich nicht zur Reduction der Wolframsäure zu Metall hergegeben wird, sondern nur der mechanisch ausgeschiedene*, und dafs in Folge dessen durch Zusammenschmelzen von grauen gufseisernen Drehspänen mit einer passenden Menge Wolframsäure direct ein Gufsstahl erzeugt wird, der durch die Legirung mit Wolfram eine besondere Härte erlangt, dafs zweitens bei Anwendung weifsen Eisens diesem

kein Kohlenstoff durch die Wolframsäure entzogen, also auch auf diese Weise kein Stahl, sondern nur auf Zusatz von Kohle eine Legirung erzeugt werden kann. Daſs ferner bei Anwendung von grauem Guſseisen in Stücken kein Stahl erhalten wurde, erklärt sich dadurch, daſs die Wolframsäure nicht in inniger Berührung mit dem mechanisch ausgeschiedenen Graphit treten kann, und bei dem Flüssigwerden des Eisens der vorher mechanisch beigemengte Kohlenstoff wieder chemisch aufgenommen (gelöst) wird, sich also der reducirenden Einwirkung der Wolframsäure entzieht. Dieſs Alles wurde durch die Analyse vollkommen bestätigt, und schon bei dem alleinigen Auflösen von verschiedenen Stücken der dargestellten Legirungen in Salzsäure zeigte sich, auch wenn keine Kohle und mehr Wolframsäure zugesetzt war, als reducirt werden konnte, ein intensiver Geruch nach Kohlenwasserstoff, ein Zeichen, daſs trotzdem sich Wolframsäure als nicht reducirt verschlackt hatte, ein Theil des Kohlenstoffs vom Eisen festgehalten wurde.

Die Analysen dieser Legirungen waren aus dem Grunde schwierig, weil die gewonnenen Producte gröſstentheils so auſserordentlich fest und hart sind, daſs ein Zerkleinern oder gar Pulvern unausführbar ist, und daſs in Folge dessen nur gröſsere Stücke analysirt werden konnten. Aus diesem Grunde konnten auch zur Bestimmung des ganzen Kohlenstoffs nur drei Methoden angewandt werden, von denen die mit Chlorsilber und Kupferchlorid von Berzelius [1]), die dritte mit Iod erst in neuester Zeit angegeben wurde. Im ersten Falle wurden einige Gramm der Legirung auf einen Kuchen von geschmolzenem Chlorsilber gelegt und so mit dem Porcellantiegel, in dem sich letzteres befand, in ein, mit destillirtem Wasser gefülltes Gefäſs gestellt, das mit einer Glasplatte bedeckt wurde. Die Zersetzung dauerte meist über 14 Tage, während ich von Zeit zu Zeit wenige Tropfen Salzsäure hinzufügte, um die Bildung von Eisen-

1) H. Rose's Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie Bd. II, S. 752 und Poggendorff's Annalen Bd. 46, S. 42.

oxydhydrat zu verhindern. Nach erfolgter gänzlicher Zersetzung wurde die zurückgebliebene Kohle mit dem metallischen Wolfram auf einem Asbest-Filtrum gesammelt, und in einer Glasröhre mit Kupferoxyd verbrannt, aus der mit dem bekannten Kali-Apparat aufgefangenen Kohlensäure aber der Gehalt an Kohle berechnet. Wurde vor der Verbrennung das Gemenge von Kohle und metallischem Wolfram sorgfältig ausgewaschen und gewogen, so war hierdurch ein Mittel gegeben, das in der Legirung enthaltene Wolfram zu bestimmen. Zweitens wurde zur Bestimmung des ganzen Kohlegehaltes ein Stück der betreffenden Legirung mit einer sehr mäfsig erwärmten Lösung von Kupferchlorid behandelt, und die nach längerer Zeit abgeschiedene Kohle von dem ausgefällten metallischen Kupfer durch Digestion mit concentrirter Kupferchlorid-Lösung und Salzsäure befreit. Das Residuum wurde dann weiter, wie oben beschrieben, behandelt. Die dritte Methode bestand darin, dafs ich Stücke von 5 bis 6 Grm. der zu untersuchenden Legirung mit ausgekochtem destillirtem Wasser übergofs, und nach und nach in die Schale Stückchen festen Iods brachte, bis das Ganze völlig zersetzt war.

Der mechanisch ausgeschiedene Kohlenstoff wurde nach der zuerst von Karsten [1]) angegebenen Methode bestimmt, dafs das Eisen in Salpetersäure unter Zusatz von etwas Salzsäure gelöst, und das Residuum mit Kalihydrat ausgezogen wurde. Es genügte diefs stets, da die auf mechanisch beigemengten Kohlenstoff überhaupt zu untersuchenden Substanzen nur aus grauem Roheisen bestanden. Bei Untersuchung des gewöhnlichen zu den Legirungen angewandten Eisens auf seinen ganzen Kohlegehalt wurde direct eine Verbrennung im Glasrohr gemacht, da hierbei ein Pulvern im Stahlmörser oder ein feines Abfeilen mit sehr harten Feilen je nach der Beschaffenheit des Roheisens leicht war.

Folgendes sind die Resultate dieser Analysen:

1) H. Rose, Ausführliches Handbuch der analyt. Chemie II, S. 758.

No.	Angewandtes Eisen	Wolfram-Säure-Zusatz	Im Eisen enthaltener Kohlenstoff			In der Legirung enthaltener Kohlenstoff	Physikalische Eigenschaften der Legirungen
			mechanisch beigemengt Proc.	chemisch gebunden Proc.	Summe Proc.		
1	Graues Roheisen	0	3,19	0,92	4,11	—	
2		5	—	—	—	1,02	Grau im Bruch, nicht schmiedbar
3		15	—	—	—	0,93	Stahl
4		25	—	—	—	0,91	
5		60	—	—	—	0,94	Grau, sehr hart und fest, nicht schmiedbar
6	Spiegeleisen	0	—	5,19	5,19	—	
7		5	—	—	—	5,18	Weifs, sehr hart und spröde
8		15	—	—	—	5,09	
9		25	—	—	—	4,92	
10		60	—	—	—	4,93	
11	Gewöhnliches weifses Roheisen	0	—	3,91	3,91	—	
12		5	—	—	—	3,70	Weifs, sehr hart und spröde
13		15	—	—	—	3,81	
14		60	—	—	—	3,75	

Die oben gemachten Angaben über die verschiedene procentische Zusammensetzung der dargestellten Legirungen schliefsen nicht zugleich die über die Anzahl der Versuche überhaupt in sich, denn ich habe zu einzelnen Legirungen zuweilen 5 bis 6 Versuche gemacht, um die zuerst schwer verständlichen Eigenthümlichkeiten kennen zu lernen; berücksichtigt man aber, dafs die Festigkeit und Härte der Wolfram-Legirungen mit Eisen eine so aufserordentlich bedeutende ist, und dafs deshalb die Anwendung derselben bei der Stahlfabrication vollkommen gerechtfertigt erscheint, so ergiebt sich für die Technik aus vorstehend beschriebenen Versuchen ein nicht unbedeutender Vortheil der Art, *dafs man die in grofsen Fabrik-Anlagen fast nutzlos abfallenden Drehspäne der Gufswaaren, die fast durchgehends aus grauem Eisen bestehen, zur directen Darstellung von Wolfram-Legirungen im Grofsen verwenden kann, und hierdurch* 1) *das Material erhält, das bei der Bereitung des Gufsstahles sonst auf eine sehr umständliche (oben angeführte) Weise bereitet wurde, oder dafs man sogar* 2) *wenn das verwendete Eisen nur nicht durch P, S oder S̈i zu sehr verunreinigt ist, durch einen, dem Gehalt an mechanisch beigemengten Kohlenstoffs des Eisens entsprechenden Zusatz von gepulvertem Wolfram, direct einen Rohgufsstahl erzielt,* der durch Raffinirung vollkommen brauchbar gemacht werden kann.

b. Legirungen mit Kupfer, Blei etc.

Das Wolfram mit Kupfer zu legiren, wurden acht Versuche gemacht, drei mit metallischem Wolfram und Kupfer, und fünf mit den Oxyden, welche zusammen reducirt wurden. Die Versuche durch Zusammenschmelzen der Metalle Legirungen zu erhalten, mifsglückten in sofern, als zwar hierbei *reguli* entstanden, diese aber keine homogene Masse bildeten, sondern beide Metalle der Art getrennt zeigten, dafs in der geflossenen Kupfermasse die hellgrauen, fast silberweifsen Flecke des Wolframs deutlich hervortraten. Auch bei lang anhaltendem Schmelzen fand keine innige

Vereinigung statt. Anders verhält sich das Kupfer, wenn es als Oxyd mit der Wolframsäure gemengt reducirt wird. Auch hier, wie bei den ersten Versuchen, die Wolframsäure zu Metall zu reduciren, wurde das Gemenge der Oxyde mit etwas mehr fein vertheilten Kienrusses als nach der Berechnung zur Reduction nöthig war, innig gemengt, einer intensiven Weiſsglühhitze ausgesetzt. Das Resultat war ein äuſserlich unverändertes schwarzes Pulver, in dem unter einer starken Lupe kleine Körner der reducirten Metalle zu erkennen waren. Bei den folgenden drei Versuchen wurden die Gemenge von chemisch reinem Kupferoxyd mit reiner Wolframsäure in einem mit Kohle ausgefüttertem Graphittiegel der heftigsten Weiſsglühhitze ausgesetzt, und es gelang mir auf diese Weise allerdings wahre Legirungen zu erhalten. Bei dem ersten dieser Versuche wurden 90 Proc. $\dot{Cu}$ mit 10 Proc. $\dddot{W}$ (63 und 7 Grm.) zusammengeschmolzen, und erhielt ich nach 1½ stündigem Glühen einen *regulus* (56 Grm.) von nur wenig hellerer Farbe als die des Kupfers, und keiner besonderen Härte. Die Geschmeidigkeit schien mir etwas geringer als die von reinem Kupfer zu seyn, und fand ich mit der hydrostatischen Waage das specifische Gewicht = 9,01, also nicht viel höher als das des Kupfers. Die zweite derartige Legirung von 80 Proc. $\dot{Cu}$ mit 20 Proc. $\dddot{W}$, wozu respective 56 und 14 Grm. angewandt wurden, zeigte ein anderes Verhalten, indem nach ½ stündigem Glühen sich kein *regulus* sondern eine, sich an die Tiegel-Wandungen anlegende dünne Schicht einer Legirung zeigte, welche von weit hellerer Farbe als die des Kupfers, eine bedeutendere Härte, aber keine so groſse Geschmeidigkeit zeigte. Die ebenfalls versuchte Legirung mit 75 Proc. $\dot{Cu}$ und 25 $\dddot{W}$ schlieſst sich ganz und gar in ihrem Verhalten an die vorigen an, und endlich wurden noch, um die etwaige Schmelzbarkeit der letzten beiden Legirungen zu prüfen, einige Stücke beider noch einmal der stärksten zu erzielenden Weiſsglühhitze ausgesetzt; indessen zeigten sich nach erfolgtem Erkalten die einzelnen Stücke vollkom-

men unverändert und an den Berührungsstellen nur leicht zusammengefrittet, ohne Zeichen einer auch nur beginnenden Schmelzung.

Die Legirungen des Wolframs mit Blei zeigten ein, denen mit Kupfer am Nächsten stehendes Verhalten, indem bei dem Zusammenschmelzen der Metalle keine homogene Masse, sondern ein unter der Lupe noch deutlich erkennbares Gemenge beider erhalten wurde; bei dem dreimal versuchten Zusammenreduciren der Oxyde trat aber ein ganz abnormes Verhalten ein, der Art, dafs zwar die leicht erfolgende Reduction des Bleioxydes auch die der Wolframsäure beschleunigte, dafs aber der Gehalt an Wolfram, selbst bei sehr intensiver Hitze das Entstehen eines *regulus* verhinderte und sich nach $\frac{1}{2}$stündigem Glühen eine poröse, schwärzlich graue Masse ohne bedeutenden Metallglanz zeigte, welche noch einmal $1\frac{1}{2}$ Stunde einer starken Weifsglühhitze ausgesetzt, fast ganz reines metallisches Wolfram hinterliefs, indem sich das Blei gänzlich verflüchtigt hatte. Die Verhältnisse des Bleies zu Wolfram waren bei Anwendung der Oxyde ungefähr den Aequivalenten entsprechend Pb W und Pb 2 W. Nach diesen Versuchen, Legirungen mit Blei darzustellen, scheint die oben erwähnte Bemerkung von Berzelius auf einem Irrthum zu beruhen.

Mit Silber wurden zwei Legirungen darzustellen versucht, eine mit 42 Grm. Silber und 14 Grm. metallischem Wolfram, die zweite mit 14 Grm. und 1,5 Grm. also resp. 75 und 25 Proc. erstens, und 90 und 10 Proc. zweitens. Im letzteren Falle entstand ein *regulus*, der etwas spröder war als reines Silber und, bei dem man wegen der sehr ähnlich aussehenden Metalle selbst mit der Lupe eine vollkommen homogene Masse erblickte. Eine angefeilte, und mit verdünnter Salpetersäure behandelte, glatte Fläche liefs indessen bald das Silber von dem nur sporadisch beigemengten Wolfram unterscheiden. Die erste Legirung mit 25 Proc. Wolfram gab keinen *regulus*, sondern eine nur zusammengesinterte Masse ähnlich der Kupferlegirung mit

über 10 Proc. Wolfram. Die noch einmal versuchte Schmelzung bei stärkerer Hitze gelang ebenfalls nicht.

Zur Darstellung einer Legirung des Wolframs *mit Gold* wurden 8 Grm. dünnen Goldbleches in kleinen Splittern mit 2 Grm. Wolfram-Metall innig gemengt, in einem kleinen Porcellantiegel, dessen innere Seite nicht glasirt war, und welcher mit Kohlenstaub umgeben und bedeckt in einem gröſseren Schmelztiegel stand, heftig geglüht. Bei dem Oeffnen zeigte sich, wie bei der Legirung des Silbers, kein *regulus*, sondern eine blasige Masse.

Metallisches Zink und Wolfram erschien, bei Rothglühhitze längere Zeit in Berührung, vollständig getrennt; bei stärkerer Hitze verflüchtigt sich das Zink quantitativ, und metallisches Wolfram bleibt als zusammengesinterte Masse zurück. Mit Zinkoxyd zeigt sich ein, dem Bleioxyd ähnliches Verhalten, der Art, daſs ein Zusatz von 10 Proc. bereits das Zusammenschmelzen zu einem *regulus*, selbst bei vorsichtig geregelter Temperatur verhindert, und daſs bei erhöhter Hitze das sämmtlich reducirte Zink sofort flüchtig wird. Es wurden vier Versuche, zwei mit den Metallen und zwei mit den Oxyden angestellt, unter Zusatz von 10 und 20 Proc. Wolframsäure.

Um Wiederholungen zu vermeiden, will ich kurz anführen, daſs ich auf ganz ähnliche Weise Legirungen mit *Antimon, Wismuth, Kobalt und Nickel* darzustellen versuchte, daſs aber bei sämmtlichen dieser Metalle keine positiveren Resultate erzielt wurden, als bei den vorher genannten, und daſs daher als Endfactum aus den beschriebenen Versuchen sich ergiebt: *Kupfer, Blei, Zink, Antimon, Wismuth, Kobalt und Nickel legiren sich nur mit Wolfram bei gleichzeitig erfolgender Reduction beider Metalle; diese Legirungen sind indessen so schwer schmelzbar, daſs bei einem Zusatz von über 10 Proc. Wolfram keine reguli mehr entstehen, und bei einem höheren Hitzegrade sich die flüchtigen so zersetzen, daſs nur metallisches Wolfram zurückbleibt*, so daſs sämmtliche Legirungen der genannten Metalle niemals Wichtigkeit für die Technik haben können. *Das Eisen allein*

zeigt ein abnormes Verhalten, und ist in jedem Verhältnifs mit Wolfram zu legiren, bis man unter Zusatz von 80 Proc. Wolfram eine bei unseren Temperaturen unschmelzbare Masse erhält.

Wenn nun die gewonnenen Resultate auch meist negativer Natur sind, so dürfen dieselben doch nicht unberücksichtigt bleiben, da sich in dem ganzen Verhalten eine gewisse gemeinsame Aehnlichkeit ausspricht, und da die Legirungen mit Eisen ferner ganz besondere Wichtigkeit für die Technik haben. Sie zeigen zunächst, dafs das Wolfram elektro-negativer ist als das Eisen, und geben ferner eine Anleitung, wie das Wolfram am vortheilhaftesten bei der Stahlfabrication zu benutzen sey. Alle diese Resultate konnten nur durch so viele und mühsame Versuche und durch Benutzung von Hülfsmitteln erlangt werden, welche mir durch Benutzung besonders günstiger Umstände zu Gebote standen.

B. Oxydations-Stufen des Wolfram-Metalles.

Nach Untersuchung der Legirungen war mein Augenmerk auf die verschiedenen Oxydations-Stufen des Wolframs gerichtet, da mir schon bei der Bereitung der Wolfram-Säure einige Zweifel aufgestofsen waren, deren Lösung auf den nachfolgenden Seiten zu geben versucht werden soll.

Die Bereitung der reinen Wolframsäure, welche nach dem Urtheil aller Chemiker, die über Wolfrm arbeiteten, ihre grofsen Schwierigkeiten hat, geschah folgendermafsen: 25 Kilogrm. Wolfram von Zinnwald wurden gepulvert und mit einer etwas überschüssigen Menge von Soda ($\dot{N}a\,\ddot{C}$) in eisernen Tiegeln bis zum ruhigen Flufs nach und nach geschmolzen, die gut aufgeschlossene Masse hierauf mit Wasser längere Zeit gekocht, um die von entstandener Mangansäure grün gefärbte Lösung zu reduciren, und der von den Oxyden des Eisens und Mangans gebildete Rückstand durch zweimalige sorgfältige Filtration vollständig abgeschieden. Das in Lösung befindliche wolframsaure und kohlensaure

Natron wurde hierauf mit Salpetersäure neutralisirt, um das wolframsaure Natron möglichst rein herauskrystallisiren zu lassen. Die erhaltenen compacten Massen des letzteren Salzes wurden in Wasser gelöst, und zur Fällung der Wolframsäure als Hydrat unter beständigem Umrühren mit Salpetersäure versetzt. Der äufserst voluminöse gelb gefärbte Niederschlag wurde, nachdem er sich in einem grofsen irdenen Gefäfs von 3' Höhe und 2' Durchmesser abgesetzt hatte, mittelst eines Hebers von der überstehenden Lösung salpetersauren Natrons befreit, und durch zwölfmaliges Auffüllen von Wasser und darauf folgendes Abziehen mit dem Heber möglichst gut ausgewaschen. Die Lösung von $\dot{Na}\overset{\therefore}{\ddot{N}}$ wurde für sich eingedampft und daraus noch eine bedeutende Menge (1 Kilogrm.) Wolframsäure gewonnen, ein Zeichen wie löslich dieselbe in Salpetersäure bei Gegenwart anderer Salze ($\dot{Na}\overset{\therefore}{\ddot{N}}$) ist. Der massige Niederschlag wurde demnächst auf mehrere grofse Filter gebracht, und hier noch anhaltend mit destillirtem Wasser ausgewaschen, demnächst aber in verdünntem reinem Ammoniak gelöst, wobei ein nicht unbedeutender, aus Kieselsäure und Niobsäure bestehender Rückstand verblieb, welcher abfiltrirt wurde. Die Lösung von $\dot{N}H_4\dddot{W}$ wurde längere Zeit zum Herauskrystallisiren des wolframsauren Ammoniaks der freiwilligen Verdunstung an einem mäfsig erwärmten Ort überlassen, und hierdurch eine sehr bedeutende Menge ($7\frac{1}{4}$ Kilogrm.) dieses Salzes in fast 1" grofsen, sehr schön perlmutterglänzenden Flittern erhalten, die sorgfältig von der Flüssigkeit getrennt, 6 Tage lang anhaltend mit destillirtem Wasser unter beständigem Aufrühren der Masse ausgewaschen wurden, um das etwa noch von der Lösung anhaftende salpetersaure Natron davon zu trennen. Diefs Auswaschen kann sehr wohl geschehen, da das so erhaltene Salz in kaltem Wasser nur ungemein wenig löslich ist.

Der zur Bereitung der ganz reinen Wolframsäure bestimmte gröfseste Theil dieses wolframsauren Ammoniaks wurde hierauf in grofsen Porcellanschalen 6 Tage lang

unter oftmaligem Abgiefsen und Erneuern der Flüssigkeit mit chemisch reiner Salpetersäure gekocht, um erstlich die etwa noch hartnäckig zurückgebliebenen Spuren von Natronsalzen zu entfernen, und zweitens das wolframsaure Ammoniak, das auch bei dem vorsichtigsten Glühen bei Zutritt der Luft stets grüne Wolframsäure lieferte, so zu zersetzen, dafs Wolframsäure von gelber Farbe zurückblieb, und das $\dot{N}H_4\ddot{N}$ in der Lösung abgegossen wurde. Hierbei ist zu bemerken, dafs sich das wolframsaure Ammoniak bei der Behandlung mit Salpetersäure stets zu grofsen Stücken zusammenballt, deren Oberfläche gelb, deren Kern aber, unzersetzt, noch weifs ist, und nur sehr langsam in Wolframsäure verwandelt wird, weshalb es nöthig wird diese Stücke möglichst zu zerkleinern.

Nachdem ein grofser Theil der von der reinen Wolframsäure abgezogenen klaren Flüssigkeit in einer Platinschale eingedampft, aufser einem Minimum von Wolframsäure keine Spur von Rückstand mehr hinterliefs, wurde die ganze Wolframsäure zuletzt mit destillirtem Wasser ausgewaschen, dann zur Trockne verdampft und schwach geglüht, wodurch sie von schöner, rein schwefelgelber, Farbe erhalten wurde. Nach der genau beschriebenen Darstellungsweise konnte ich mich von der absoluten Reinheit dieser Wolframsäure überzeugt halten, und ich werde später zeigen, dafs durch eine besondere Untersuchung diefs bestätigt wurde.

Die Lösung, aus welcher die Krystalle von wolframsaurem Ammoniak erhalten worden waren, wurde nach und nach eingedampft, und so die übrigen Quantitäten dieses Salzes gewonnen, bis zuletzt ein ungemein leicht lösliches Salz in sehr schönen seidenglänzenden Federn herauskrystallisirte, welches nach sechsmaligem Umkrystallisiren, wo es als rein angenommen wurde, nach einer weiter unten anzugebenden Methode analysirt, und folgendermafsen zusammengesetzt gefunden wurde:

$$\left.\begin{array}{r}\dddot{W} = 83,6 \\ \dot{N}H_4 = \ \ 9,3\end{array}\right\} \dot{N}H_4\, 2\dddot{W}$$

$\dot{Na}\dddot{\ddot{N}} = \ \ 6,9$ Verunreinigung!

Summa 99,8.

Später werde ich hierauf zurückkommen. Gleichzeitig mit diesem Salze krystallisirte eine grofse Menge $\dot{Na}\dddot{\ddot{N}}$ aus der Mutterlauge heraus, ein Zeichen, wie aufserordentlich schwer es hält, die durch Säuren niedergeschlagene Wolframsaure von den beigemengten Basen durch Auswaschung zu befreien. Als die Lösung noch weiter eingedampft wurde, trocknete sie nach und nach zu einer dunkel violetten amorphen Salzmasse ein, welche mit Wasser aufgenommen, eine ebenso gefärbte Lösung gab. Woher die Farbe kam, habe ich nicht ermitteln können; die Lösung enthielt Natron, Ammoniak, Salpetersäure, Wolframsäure und Niobsäure(?) in ammoniakalischer Lösung. Auf Zusatz von Salpetersäure fiel die Wolframsäure nicht nieder, wohl aber setzte sich nach einigen Tagen an die Wände des Gefäfses eine gelbe krystallinische Masse an, welche Wolframsäure und Natron enthielt.

Da es mir nach mehrmaligem andauerndem Auswaschen des in Tafeln erhaltenen wolframsauren Ammoniaks ($\dot{N}H_4\,\dddot{W}$) nicht gelungen war, auch bei sehr allmählichem Glühen, und bei vollständigem Zutritt der atmosphärischen Luft gelbe Wolframsäure zu erhalten, sondern die Farbe derselben stets grün war, und da bei sehr starkem anhaltendem Glühen der gelben Säure, über dem Gebläse, ebenfalls grüne Wolframsäure erhalten worden, auch dieselbe Erscheinung schon früher beobachtet wurde, so richtete sich mein Augenmerk auf die Ursache derselben. Namentlich hat in neuester Zeit Dumas [1]) hierüber Beobachtungen gemacht, und dieselben ausführlich beschrieben.

Bisher wurden nach der Angabe von Berzelius drei

1) *Compt. rend. XLV*, *p.* 709 und Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. CV, (1858) S. 74.

Oxydationsstufen des Wolframs angenommen, eine von brauner, eine von blauer, und eine von gelber Farbe, und die erstere nach der Formel $\ddot{W}$ als Scheelsuboxydul oder braunes Scheeloxyd von Gmelin[1]), als Wolframoxyd oder Wolframige Säure von Berzelius[2]), und als Wolframoxyd von Mitscherlich[3]) aufgeführt. Die zweite, blaue, Oxydationsstufe wurde als W_2O_5 oder $\ddot{W}\dddot{W}$ von Gmelin Scheelsuboxyd oder blaues Scheeloxyd, von Berzelius wolframsaures Wolframoxyd und von Mitscherlich ebenso genannt, und die dritte, gelbe, als Scheel- oder Wolframsäure nach der Formel $\dddot{W}$ von sämmtlichen Chemikern angenommen.

Aufserdem findet sich noch eine Notiz über die wahrscheinliche Existenz einer vierten Oxydationsstufe im Lehrbuch der Chemie von Berzelius[4]), wo es heifst: »Wahrscheinlich giebt es noch eine Verbindung, welche eine grüne Farbe hat, und in welcher das Oxyd mit zwei oder vielleicht mit vier Atomen Säure verbunden ist«, und Mitscherlich führt an[5]), dafs die Wolframsäure bei stärkerem Glühen grün werde. Die übrigen, z. B. schon von den Gebrüdern de Luyart gemachten Angaben über das Grünwerden der Wolframsäure schliefsen sämmtlich mit der allerdings nahe liegenden Erklärung, dafs der Grund dafür in einer theilweisen Reduction zu suchen sey, und dafs die grüne Säure daher nur als ein willkürliches Gemisch von gelber Säure mit dem blauen sogenannten intermediären Oxyde angesehen werden könne. Diese Erklärung trifft nicht zu, und ich werde nachweisen, dafs die grüne Oxydationsstufe eine feste Verbindung ist.

Glüht man nämlich die gelbe Säure in einem Strome von Sauerstoff in einer Platinröhre längere Zeit in der hel-

1) Gmelin, Handbuch der Chemie, Bd. II, S. 467.
2) Berzelius, Lehrbuch der Chemie Bd. II, S. 362.
3) Mitscherlich, Lehrbuch der Chemie, Bd. II, S. 536.
4) Band II, S. 365.
5) Lehrbuch der Chemie, Bd. II, S. 734.

len Rothglühhitze, die durch das starke Sonnenschein'-sche Gas-Gebläse erzeugt werden kann, wo also eine Reduction unmöglich ist, so nimmt die Säure allmählich eine grüne Farbe an, und die bis dahin vollständig amorphe Masse wird ganz krystallinisch. Die schon unter der Lupe deutlich erkennbaren kleinen durchsichtigen grün gefärbten Krystalle dieser Oxydationsstufe veranlafsten mich nun eine Anzahl von Versuchen bei ganz aufserordentlich hohen Temperaturen und langer Dauer in den Porcellan-Gut-Brennöfen der Königlichen Gesundheits-Geschirr-Manufactur, deren Director Hrn. Geh. Rath Müller ich hierdurch meinen Dank ausspreche, anzustellen.

Vorher mufs bemerkt werden, dafs die in den Oefen wirkende Flamme im Allgemeinen eine oxydirende ist, was gleich bei dem ersten Versuch, metallisches Wolfram in doppelten porösen Thonkapseln ohne weiteren Schutz zu schmelzen, sich dadurch bemerklich macht, dafs das Metall zu einer grünen, vollständig krystallinischen Masse verbrannt war. Die ersten Quantitäten gelber Wolframsäure wurden in eben solchen Kapseln eingesetzt, und zeigte sich hierbei nach erfolgtem Erkalten, dafs die Säure sich mit der Kapselmasse vereinigt hatte, und vollständig geflossen war. Eine qualitative Analyse dieser gelben porösen Masse gab Wolframsäure, Kieselsäure und Thonerde, letztere in grofser Menge, an. In Folge dessen wurden bei den folgenden Versuchen nur Platingefäfse angewandt, welche allerdings zum Theil hierbei zu Grunde gingen, indem die Structur derselben eine vollkommen krystallinische, und das Platin spröde und brüchig wurde.

Dafs diefs, wie Dumas in der oben citirten Abhandlung angiebt, vom Wolfram herrühre, möchte ich aus dem Grunde bezweifeln, weil einzelne Gefäfse nach 72*stündiger Weifsglühhitze* sich noch unverändert zeigten, andere aber schon nach 18 Stunden die krystallinische Structur angenommen hatten. Die Platin-Tiegel wurden in unglasirte Porcellankapseln, diese nochmals in solche, und letztere in Chamotte-Kapseln gestellt, wie sie zum Brennen des Por-

cellans verwendet werden. Die Porcellankapseln hatten gut schliefsende Deckel, und die Deckel der Chamotte-Kapseln wurden besonders verstrichen.

Wurde der auf solche Weise geschützte Platintiegel mit Wolframsäure etwa zur Hälfte gefüllt und einer 18 Stunden anhaltenden Weifsglühhitze ausgesetzt, so entstand eine grüne fast durchgehends krystallinische Masse, die aber augenscheinlich nicht in Flufs gewesen war; und an den oberen Theilen der Wände des Tiegels zeigten sich, so wie am Deckel, durchsichtige Krystall-Ansätze ebenfalls von grüner Farbe. Die grüne etwas compact gewordene Masse wurde in zwei Hälften getheilt, und die eine derselben einer nochmaligen 18stündigen Weifsglühhitze in demselben Tiegel ausgesetzt. Hierbei zeigte sich nach erfolgtem Erkalten, dafs, obgleich das auf dem Boden desselben liegende Stück nicht grofs gewesen war, der ganze Tiegel dicht mit feinen Krystallen im Innern bekleidet war, und dafs aufserdem ungefähr die Hälfte der ganzen Masse in das den Tiegel zunächst einschliefsende Gefäfs übersublimirt war, und zwar theils in Gestalt unendlich vieler kleiner Krystallblättchen, theils in Gestalt einer an den Wänden der Kapsel heruntergeflossenen und durch Zusammenschmelzen mit dem Porcellan entstandenen Masse. Die äufserst dünnen, bis $2\frac{1}{2}$ Millimeter langen Krystalle sind Prismen mit sehr deutlicher Längsstreifung. Diese, so wie die ungemeine Zerbrechlichkeit der Krystalle, verhindert ein Messen von Winkeln, welches Hr. Prof. G. Rose die Güte hatte zu versuchen. Auch bei den zu Anfang beschriebenen Versuchen, Wolfram-Metall zu schmelzen, hatten sich Anflüge von sublimirter Wolframsäure gezeigt, doch konnten dort wegen der Eigenthümlichkeit der Vorrichtungen keine Resultate gewonnen werden.

Zur Untersuchung, ob die gelbe und grüne Oxydationsstufe dieselben Sauerstoff-Mengen enthielten, wurden dieselben nach der zuerst von Berzelius vorgeschlagenen und später von vielen Chemikern wiederholten Methode bei sehr hoher Temperatur durch trocknes Wasserstoffgas

reducirt. Die von Dumas[1]) sehr ausführlich angegebenen Vorsichts-Maafsregeln bei der Reduction fand ich allerdings wohl berücksichtigungswerth; indessen stellten sich zwei Nachtheile bei der Methode ein, die Reduction zuerst in einem Glasrohr und dann in einem Porcellanrohr zu bewirken, erstlich der des Transportes aus einer Röhre in die andere, und zweitens die Unmöglichkeit auf diese Weise das gebildete Wasser zu bestimmen.

Den Grund für die von Dumas angewandte Maafsregel umging ich dadurch, dafs ich die Porcellanröhre, in welcher sich das Porcellan-Schiffchen befand, sehr allmählich erhitzte und endlich mittelst eines kräftigen Gebläses zum starken Rothglühen brachte. Auf diese Weise habe ich nie einen Anflug von Wolfram in der Röhre wahrgenommen. Das bei einigen Versuchen angewandte Platinschiffchen wurde nie spröde; indessen haftete das reducirte Wolfram so fest an demselben, dafs erst durch längere Oxydation im Sauerstoffgas-Strome und nachheriges Schmelzen mit Soda eine vollständige Reinigung bis zur Wiederherstellung des alten Gewichtes zu erzielen war. Das Wasserstoffgas wurde mit chemisch reinem Zink und verdünnter reiner Schwefelsäure entwickelt, zuerst in eine Flasche mit concentrirter Schwefelsäure, aus dieser in ein U-förmig gebogenes Rohr mit Stücken geschmolzenen Chlorcalciums und dann in das Porcellanrohr geleitet. Um bei den Reductions-Versuchen zwei Bestimmungsfactoren zu haben, wurden die entweichenden Gase bei einigen Versuchen durch zwei hinter einander angebrachte Chlorcalcium-Röhren geleitet, und das gebildete Wasser auf diese Weise aufgefangen. Dabei war das zweite Rohr nur aus besonderer Vorsicht angeschlossen; es behielt constantes Gewicht, ein Zeichen, dafs die Absorption des Wassers im ersten vollständig bewirkt worden war.

Die Oxydations-Versuche wurden ebenfalls in einem Porcellanschiffchen angestellt, das in ein Porcellanrohr geschoben wurde. Das Sauerstoffgas wurde aus dem Gaso-

1) Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CV, S. 85.

meter in eine Flasche mit concentrirter Schwefelsäure, aus dieser in ein Rohr mit Stücken festen Kalihydrates und endlich durch ein Chlorcalciumrohr geleitet.

In Folgendem sind die erlangten Resultate zusammengestellt.

Reductions-Versuche.

No.	Beschaffenheit der angewandten Wolfram-Säure	Dauer der Reduction	Gewicht der angewandten Säure	In der Wolframsäure sind enthalten				Aufgefangenes Wasser	In dem Wasser enthaltener Sauerstoff	
				W	O	W	O			
		Stunden	Grm.	Grm.	Grm.	Proc.	Proc.	Grm.	Grm.	Proc.
1	Grüne amorphe	3½	7,4815	5,9520	1,5295	79,556	20,444	—	—	—
2	Grüne krystallisirte	3	5,4635	4,3450	1,1185	79,526	20,474	—	—	—
3	Grüne sublimirte	3½	2,0125	1,6015	0,4115	79,553	20,447	0,4635	0,4120	20,472
4	Gelbe	3	1,7880	1,4225	0,3655	79,558	20,442	—	—	—
5	Gelbe	3	7,5755	6,0261	1,5494	79,549	20,451	—	—	—
6	Gelbe	3½	7,8751	6,2005	1,6746	78,736	21,264	1,8110	1,6100	20,445

Oxydations-Versuche.

No.	Gewicht des angewandten Metalles	Daraus erhaltene Wolframsäure	In der Säure sind also an Sauerstoff enthalten	In der Säure enthaltenes		Bemerkungen.
				W	O	
	Grm.	Grm.	Grm.	Proc.	Proc.	
1	1,4225	1,7880	0,3655	79,558	20,442	1. Bei No. 1 wurde das durch den Reductions-Versuch No. 4 erhaltene Metall direct wieder verwandt.
2	3,2440	4,0725	0,8285	79,656	20,344	
3	3,4710	4,3630	0,8920	79,555	20,445	2. Bei No. 4 wurde wegen sehr hoher Temperatur grüne krystallinische Säure erhalten.
4	6,2145	7,8114	1,5970	79,554	20,446	

Es geht aus diesen Versuchen ganz unzweifelhaft hervor, dafs die grüne und gelbe Säure genau die gleiche procentirte Zusammensetzung haben, und dafs deshalb *beide als zwei isomere Modificationen anzusehen sind, von denen die gelbe auf nassem, und bei niederen Temperaturen auf trocknem Wege, die grüne, sublimirbare dagegen nur auf trocknem Wege bei sehr bedeutend gesteigerter Temperatur gebildet wird.* Zu diesen beiden Modificationen tritt noch die *Metawolframsäure*, welche nach den neuesten in der Academie der Wissenschaften von Mitscherlich veröffentlichten Untersuchungen des Dr. Scheibler in Wasser vollkommen löslich ist, und eine grofse Menge interessanter Salze mit den Alkalien und anderen Metalloxyden bildet [1]).

Es bestätigt sich hierdurch die von H. Rose zuerst bei der Untersuchung der isomeren Modificationen des Zinnoxyds und später [2]) bei denen über die Phosphorsäure gemachte Bemerkung, dafs derartige Modificationen sich vorzüglich bei den Metalloxyden zeigen, die saure Eigenschaften besitzen. In der That haben die drei Modificationen der Wolframsäure, wenn auch entfernte, so doch wahrnehmbare Analogien mit denen der Phosphorsäure, und ich möchte deshalb die bei hoher Temperatur aus der gelben entstehende grüne Modification »*Pyrowolframsäure*« nennen, so dafs, wie bei der Phosphorsäure eine *Metawolframsäure* (*a*), eine *Pyrowolframsäure* (*b*) und eine *Wolframsäure* (*c*) *schlechthin* anzunehmen wären. Später werde ich zu zeigen versuchen, wie sich dieser Unterschied auch bei den natürlichen Wolframiaten nachweisen läfst.

Die vorstehend beschriebenen Versuche sind nun ferner als die gewissenhaftest ausgeführten Aequivalent-Gewichts-Bestimmungen anzusehen. Berechnet man aus der procentischen Zusammensetzung der Säure bei Annahme der Formel $\dddot{W}$ das Aequivalent des Wolframs, so ergeben sich unter Beibehaltung der oben angenommenen Reihenfolge der Versuche folgende Resultate:

1) Monatsberichte d. Akad. 1860, April, S. 208.

2) Pogg. Ann. der Physik und Chemie Bd. 152 (76) 1849, S. 1.

No.	Procentische Zusammensetzung der Wolframsäure ($\dddot{W}$)		Aequivalentgewicht des Wolfram		
	W	$\dddot{O}$	O = 100	H = 1	
1	79,556	20,444	1167,40	93,39	Durch Reduction aus dem Gewichtsverlust erlangte Resultate.
2	79,526	20,474	1165,25	93,22	
3	79,553	20,447	1167,25	93,38	
4	79,558	20,442	1167,50	93,40	
5	79,549	20,451	1168,88	93,35	Aus dem bei der Reduction aufgefangenem Wasser berechnet.
6	79,528	20,472	1165,43	93,23	
7	79,555	20,445	1167,35	93,39	
8	79,558	20,442	1167,50	93,40	Durch Oxydation erlangte Resultate.
9	79,656	20,344	1167,64	93,97	
10	79,555	20,445	1167,35	93,39	
11	79,554	20,446	1167,30	93,38	

NB. Der oben mit angeführte Reductions-Versuch No. 6 ist hier, da er offenbar durch Verlust fehlerhaft war, fortgelassen worden.

Aus diesen elf Bestimmungen ergiebt sich das Aequivalent also = 1167,5 und 93,4, es ist also kein Multiplum von dem des Wasserstoffs. *Als Bürgschaft für die Richtigkeit* der Bestimmungen ist Folgendes anzuführen. Es sind nur zwei Fehlerquellen möglich, 1) die Anwendung einer unreinen Wolframsäure und 2) Verlust. Die erste Fehlerquelle konnte nach der angegebenen Darstellungsweise der Wolframsäure nicht vorhanden seyn; ich überzeugte mich aber von der Reinheit der Säure noch dadurch, dafs ich das durch Reduction derselben gewonnene Metall in einer Glasröhre durch Darüberleiten von trocknem Chlorgas in der Glühhitze in Wolframchlorid verwandelte, und letzteres sublimirte. Die einzig möglichen Verunreinigungen hätten $\dddot{Si}$ und $\dot{Na}$ seyn können, welche bei der Sublimation in dem Schiffchen zurückbleiben mufsten. Der mehrere Male wiederholte Versuch ergab auch nicht die geringste Spur eines Rückstandes, *so dafs die Säure als vollkommen rein angenommen werden mufste.* Die zweite Fehlerquelle, ein Verlust bei dem Reduciren oder Oxydiren, hat nicht stattgefunden, weil eine gewogene Menge Säure reducirt, das Metall wieder oxydirt, und die erhaltene Säure nochmals reducirt, ganz genau dieselben Resultate lieferten.

Früher wurde das Aequivalent zuerst von Berzelius, erst viel später 1850 von R. Schneider [1]), ferner durch von Borck [2]), A. Riche [3]) und endlich in neuester Zeit von Dumas [4]) bestimmt. Folgendes sind die Resultate dieser Bestimmungen:

Namen der Analytiker.	Aequivalentgewicht des W.	
	O = 100.	H = 1.
Berzelius	1183,3	94,64
Schneider	1150,78	92,05
v. Borck	1148,85	91,90
A. Riche	1087,78	87
Dumas	1150	92
Bernoulli	1167,5	93,4

Aus dieser Uebersicht erhellt, dafs die Extreme der Bestimmungen die von Berzelius und A. Riche sind, während die meiste Uebereinstimmung die von Schneider, von Borck und Dumas zeigen. Meine Bestimmungen liegen zwischen denen von Berzelius und Dumas. Ich gebe anheim, nach den genau beschriebenen Versuchen zu beurtheilen, ob den meinigen Glauben beizumessen sey, mich selbst führt das Bewufstseyn der gröfsesten Gewissenhaftigkeit zu der Ueberzeugung ihrer Richtigkeit.

A. Wolframsaure Salze.

a. Natürliche Wolframiate.

Die in der Natur vorkommenden Wolfram-Verbindungen, die dieses Metall als ganz wesentlichen Bestandtheil enthalten, sind 1) der Wolfram, 2) der Scheelit oder Tungstein und 3) als Seltenheit das Scheelbleierz.

1) R. Schneider, Journ. für pract. Chemie Bd. 50 (1850) S. 152.
2) v. Borck, Journal. f. pract. Chemie Bd. 54, S. 254.
3) A. Riche, *Compt. rend. T.* 42 (1856) *p.* 203.
4) Dumas, Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CV, S. 87 und Bd. CXIII, S. 23 (1860).

Der Wolfram ist lange Zeit, bis in die letzten Jahre, der Gegenstand einer heftigen mineralochemischen Streitfrage gewesen, indem es zweifelhaft erschien, ob in demselben Wolframsäure oder Wolframoxyd präexistire, eine Frage, deren Lösung in sofern schwierig war, als die Berechnung hier nicht maafsgebend seyn konnte, da ja nach der verschiedenen Annahme auch das Oxydul oder Oxyd des Eisens und Mangans anzunehmen war, die Berechnung aber für beide Fälle fast dieselben Resultate liefert, und als zweitens bei dem Zersetzen des Wolframs durch Chlorwasserstoffsäure unter Abschlufs der atmosphärischen Luft sich möglichenfalls das Wolframoxyd auf Kosten des Eisenoxyds zu $\dddot{W}$ oxydiren konnte. Es darf ein genaueres Eingehen auf die Geschichte der analytischen Bestimmungen für den Wolfram bis zu den Untersuchungen von R. Schneider [1]) hier übergangen werden, da dieser bereits eine ausführliche Zusammenstellung giebt, und namentlich auf die von Berzelius Angaben abweichenden Ansichten des Grafen Schaffgotsch näher eingeht, welcher aus einem, durch die Analyse erhaltenen bedeutenden procentirten Ueberschufs auf eine andere Zusammensetzung von der Form $\dot{R}\,\dddot{W}$ schliefsen zu müssen glaubte. Alle übrigen Chemiker erhielten durch die Analysen, welche durch die quantitative Bestimmung der Wolframsäure nicht unbedeutende Schwierigkeiten haben, ziemlich übereinstimmende Resultate, und wenn auch, wie Lehmann nachgewiesen hat [2]), und wie ich selbst durch mehrere dahin zielende Versuche gesehen habe, die von R. Schneider für die Constitution des Wolfram-Minerals vorgebrachten Beweise durchaus nicht stichhaltig sind, so hat doch der citirte Aufsatz von Lehmann auf eine sinnreiche Weise den Beweis geliefert, dafs Eisenoxydul und Wolframsäure im Wolfram präexistiren. Merkwürdig bleibt dabei immerhin das Verhalten der Oxyde des Wolframs und Eisens bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salzsäure, indem im

1) Journal für practische Chemie Bd. 49 (1850) S. 329.
2) Journal für practische Chemie Bd. 61 (1854) S. 169.

ersten Fall ($\dddot{S}$) Wolframsäure durch Eisenoxydul reducirt, und im zweiten, wie zuerst Rammelsberg[1]) nachwies, Wolframoxyd durch Eisenoxyd oxydirt wird. Berücksichtigt man letzteres Verhalten, so mufste es früher auffällig seyn, wenn bei dem Zersetzen des Wolframs durch Chlorwasserstoffsäure unter Abschlufs der atmosphärischen Luft, und an einem dunklen Orte stets eine *grüne* Wolframsäure erhalten wurde; es findet diese Erscheinung ihre Erklärung erst in der oben von mir begründeten Annahme einer Pyrowolframsäure, die erst durch längeres Kochen mit den starken wässerigen Säuren ($\overline{H}\,Cl$ und $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{N}}$) in die gelbe (*c*) Wolframsäure umgewandelt wird. Eine solche Annahme erscheint auch dadurch gerechtfertigt, dafs das geognostische Vorkommen des Wolframs zu der Ansicht berechtigt, dafs er ein auf feuerflüssigem Wege entstandenes Mineral sey, während auf der anderen Seite der Scheelit oder Tungstein, als ein auf nassem Wege entstandenes Zersetzungsproduct des Wolframs, bei dem Aufschliefsen in Säuren stets gelbe Säure liefert.

In Nachstehendem sind die hauptsächlichsten der früher und der von mir ausgeführten Analysen, nach den verschiedenen Fundorten geordnet, zusammengestellt.

1) Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie Bd. LXVIII, S. 517 und an anderen Orten.

Analysen vom Wolfram.

Namen der Analytiker.	Fundort des analysirten Wolframs.	$\dddot{W}$	$\dot{Fe}$	$\dot{Mn}$	$\dot{Ca}$	$\dot{Mg}$	$\dddot{Nb}$	Summa.
de Luyart		65	12,15	20,47	»	»	2 $\ddot{Si}$	102,5
Berzelius[1])	Godolphins Ball in	78,775	18,320	6,220	»	»	1,25 $\ddot{Sr}$	104,565
desgl.	Cumberland	74,666	17,594	5,640	»	»	2,1 $\ddot{Si}$	100
Vauquelin[2])	Haute Vienne	73,599	14,462	11,949	»	»	»	100
Ebelmen[3])	Limoges	76,20	19,19	4,48	»	0,80	»	100,67
Schaffgotsch[4])	Chanteloupe	75,99	17,81	6,20	»	»	»	100
Bernoulli	desgl.	75,68	18,77	5,01	0,22	»	»	99,68
desgl.	desgl.	75,75	18,08	5,75	»	»	0,31	99,89
Schaffgotsch	Monte Video	75,85	19,24	4,97	»	»	»	100
Bernoulli	Traversella	75,99	16,29	3,45	4,03	»	»	99,76
Ebelmen	Zinnwald	75,99	9,62	13,96	0,48	»	»	100,05
Schneider[5])		76,01	9,81	13,90	1,19	»	»	100,91

1) Berzelius: Schweigger's Journal XVI, S. 476.
2) Vauquelin: *Annales de chimie et de physique XXX, p.* 261.
3) Ebelmen: Journal für pract. Chemie XXX, S. 405.
4) Schaffgotsch: Poggendorff's Annalen LII (1841) S. 483.
5) Schneider: Journ. für pract. Chemie 49, S. 329 ff.

Namen der Analytiker.	Fundort der analysirten Wolframs.	$\dddot{W}$	$\dot{F}e$	$\dot{M}n$	$\dot{C}a$	$\dot{M}g$	$\dddot{N}b$	Summa.
Schaffgotsch	Zinnwald	75,53	9,55	15,12	»	»	»	100
desgl.		75,66	9,49	14,85	»	»	»	100
Bernoulli		75,15	9,72	13.99	Spur	»	1,10	99,96
desgl.		76,20	5,60	17,94	»	»	»	99,74
desgl.		75,98	18,51	5,02	»	»	0,52	100,03
desgl.		76,13	18.49	5,10	»	»	»	99,72
Schaffgotsch	Ehrenfriedersdorf	76,10	19,16	4,74	»	»	»	100
Rammelsberg [1])	Harzgerode (im Harz)	75,56	20,17	3,54	»	»	»	99,27
Kerndt [2])	desgl. (im Harz)	75,9	19,245	4,801	»	»	»	99,946
desgl.	Meiseburg bei Neudorf (im Harz)	75,802	9,785	14,412	»	»	»	99,999
Schneider	Meiseburg bei Neudorf (im Harz)	76,25	20,27	3,96	0,28	0,15	»	100,91
desgl.	Pfaffenberg bei Neudorf (im Harz)	76.21	18,54	5,23	0,40	0,36	»	100,74
desgl.	Glasebach bei Strafsbach (im Harz)	76,04	19,61	4,98	0,28	Spur	»	100,92
Richardson [3])		73,60	11,20	14,75	»	»	»	100,55

1) Rammelsberg: Poggendorff's Annalen LXXVII (1848) S. 245.
2) Kerndt: Journal für pract. Chemie XLII, S. 107.
3) Richardson: Journal für pract. Chemie VIII, S. 44.

Ein Blick auf diese Reihe von Analysen genügt, um die nicht unbedeutende Verschiedenheit des Verhältnisses von Eisen zum Mangan in den verschiedenen Wolframen zu erkennen; uud wenn man berücksichtigt, dafs in vielen Mineralien beide so nahe verwandte Metalle sich mannichfach vertreten, so möchte ich mich gegen die Aufstellung complicirter Formeln aussprechen, wie sie vielfach versucht wurde. Wie die von mir gemachten Analysen des Wolframs von Zinnwald darthun, wechselt ja das Verhältnifs schon auf dieser einen Lagerstätte sehr erheblich, und ein Gleiches zeigen die von Meiseberg bei Neudorf im Harz durch Kerndt und Schneider analysirten Wolframe, obgleich die Richtigkeit der von Kerndt ausgeführten Analysen von Schneider bezweifelt wird. Auch auf den Kalk- und den Magnesia-Gehalt würde ich als zufällige fremde Beimengungen keine Rücksicht nehmen; wichtiger erscheint aber, wie ich gleich ausführen werde, der von mir gefundene Gehalt an Niobsäure, der sich in einigen Varietäten findet, und welcher auch von Wöhler [1]) in seinem kleinen Buch »Practische Uebungen etc.« als vorhanden angedeutet wird. Dafs die Niobsäure in früheren Analysen nie aufgeführt wird, mag darin seinen Grund haben, dafs sie mit der zufällig beigemengten $\ddot{S}i$ zusammen als Gangart betrachtet, oder dafs, wie ebenfalls häufig geschah, die Wolframsäure nur aus dem Verlust bestimmt wurde. Den niobsäurehaltigen Wolfram von Chanteloupe, so wie den 0,52 Proc. haltenden von Zinnwald, erhielt ich als ausgezeichnet reine ($\ddot{S}i$ freie) Krystalle durch die Güte des Hrn. Prof. G. Rose, das andere Stück von Zinnwald mit 1,10 Proc. $\dddot{N}b$ habe ich im Frühjahr 1859 selbst von dort mitgebracht. Was das Vorkommen der Niobsäure im Wolfram betrifft, so ist anzunehmen, dafs ein Theil der Wolframsäuren durch die sehr nahe verwandte Niobsäure vertreten werde, ähnlich wie in dem Columbit, von dem G. Rose

1) Wöhler, Practische Uebungen in der chemischen Analyse, Göttingen 1853, S. 129.

nachgewiesen hat [1]), dafs er mit Wolfram isomorph ist, ein Theil der Niobsäure durch Wolframsäure vertreten ist. Diefs wechselseitige Vertreten dürfte ein Grund mehr seyn für den allerdings mühsam nachzuweisenden Isomorphismus von dem Quenstedt [2]) nicht mit apodictischer Gewifsheit sprechen mag, und wiederum mufs aus dem Isomorphismus beider und aus der jetzt ebenfalls wohl erwiesenen Zusammensetzung des Wolfram als $\dot{R}\dddot{W}$ auf die Zusammensetzung des Columbits als $\dot{R}\ddot{Nb}$ geschlossen werden. Hiernach wären im Allgemeinen die fraglichen Mineralien mineralogisch und chemisch ident, wenn erst die gewifs auch wohl existirenden Uebergänge aufgefunden würden: $(\dot{Fe}\dot{Mn})(\dddot{W}\ddot{Nb})$.

Es ist allerdings von H. Rose in neuester Zeit die Ansicht aufgestellt worden, dafs die Niobsäure als $\ddot{Nb}$ anzusehen sey, in welchem Falle sich die Schwierigkeiten der Erklärung bedeutend häufen würden, denn eine andere Zusammensetzung der Niobsäure als die der Wolframsäure würde sich schwerlich mit dem Isomorphismus vertragen. Ich habe mich zu wenig mit der Niobsäure beschäftigt, um ein eigenes Urtheil hierüber bringen zu können, und mufs den Aufschlufs über diese in der That merkwürdigen Verhältnisse späteren Untersuchungen anheim stellen. Nachdem ich hier die analytischen Resultate im Allgemeinen besprochen, behalte ich mir vor, weiter unten die Methode ausführlich anzugeben, durch welche dieselben gewonnen wurden.

Das zweite der natürlichen Wolframiate, der *Tungstein, Schwerstein oder Scheelit* ist ebenfalls von verschiedenen Fundorten analysirt, und je nach der Vollkommenheit der Analysen auch von ziemlich übereinstimmender Zusammensetzung gefunden worden. Die erste Notiz über den Scheelit findet sich in den Werken von Scheele [3]), wo zwar keine quantitative Analyse, aber aufser den Eigenschaften auch

1) Pogg. Ann. der Physik und Chemie Bd. LXIV (1845), S. 171 — 184.
2) Handbuch der Mineralogie, 1856, S. 550.
3) Scheele, *Opuscula etc. vol. II, p.* 219.

das spec. Gewicht durch T. Bergmann bestimmt S. 130 auf 3,600 angegeben wird, während es Quenstedt[1]) auf 6, Rammelsberg[2]) auf 6,03 und ich es ziemlich übereinstimmend auf 6,02 durch zwei Versuche bestimmte.

Die Analysen ergaben:

	Berzelius[3])	Klaproth[4])	Rammelsberg[2])	Bernoulli
$\dddot{W}$ =	80,417	77,7	78,61	80,70
$\dot{C}a$ =	19,400	17,6	21,56	19,25
$\dot{C}a\,\dddot{W}$ =	99,817	95,3	100,20	99,95

Die zuletzt von mir aufgeführte Analyse ist das Resultat von 6 Analysen, die ich nach 3 verschiedenen Methoden ausführte, sie entspricht sehr ausgezeichnet der Berechnung, welche bei Annahme von 93,4 = W verlangt:

$\dddot{W}$	80,74
$\dot{C}a$	19,26
$\dot{C}a\,\dddot{W}$	100,00.

Die analysirte Varietät ist von Traversella in Ober-Italien, einem noch nicht sehr bekannten Fundorte, wo der Scheelit sich in vollkommen reinen oft ganz durchsichtigen hellgelben bis dunkelbraunen Krystallen findet, andere sind nur durchscheinend bis undurchsichtig und an den Kanten durchscheinend. Die Gröſse der Rhomben-Octaëder schwankt dort zwischen wenigen Linien und 4 Zoll. Ein solches Exemplar, wenn auch nicht von besonderer Schönheit und Regelmäſsigkeit, befindet sich in den Händen des Hrn. Dr. Sonnenschein. Dunkelrothe Krystalle, wie ich sie in Zinnwald sah, und wie sie Rammelsberg als im Harz vorkommend beschreibt, finden sich dort nicht.

Von dem seltenen Scheelbleierz, dessen Isomorphismus mit dem Scheelit evident ist, konnte ich kein Exemplar zur Analyse erhalten.

1) Handbuch der Mineralogie S. 417.
2) Pogg. Ann. LXXVII (1849) und Handb. der Mineralchemie.
3) Schweigger's Journal XVI (1816) S. 488.
4) Klaproth, Beiträge III, S. 47.

b. **Künstliche wolframsaure Salze.**

Mit der Darstellung künstlicher wolframsaurer Salze habe ich mich dem Plane dieser Arbeit zu Folge nicht beschäftigt, und dieselben nur so weit berücksichtigt, als ich bei der Darstellung der Wolframsäure darauf hingeführt wurde. Nach den neuesten Untersuchungen von Scheibler ergiebt sich, dafs die metawolframsauren Salze dem regulären Krystallisations-System angehören, während die *c* wolframsauren Salze theils in rhombischen Prismen, theils in Rhomboëdern krystallisiren, so das saure wolframsaure Natron, $\dot{Na}\,2\dddot{W}$, das mit dem molybdänsauren Ammoniak auf eine ganz ausgezeichnete Weise isomorph ist. Von den Ammoniaksalzen ist nur das in grofsen dünnen Tafeln krystallisirende $\dot{N}H_4\,\dddot{W}$ wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser rein zu erhalten, wenn es in grofsen Schuppen erhalten wird. Das ungemein leicht lösliche, in äufserst dünnen Nadeln ähnlich dem Strahl-Zeolith anschiefsende $\dot{N}H_4\,2\dddot{W}$ hat die mannichfachsten Verunreinigungen, z. B. in dem bei der Bereitung der Wolframsäure oben angeführten Falle fast 7 Proc. $\dot{Na}$, in einem anderen Falle 1,5 Proc. $\ddot{Si}$, nach sechsmaligem Umkrystallisiren. Glüht man dieses Salz, so erhält man stets nach Verjagung des Ammoniaks eine ganz weifse Säure, die nur während des Glühens etwas gelb wird, und beim Erkalten wieder vollständig erbleicht. Dieser Umstand liefs mich zuerst eine andere Säure vermuthen, zumal das Salz in Wasser gelöst, mit Salpetersäure oder Salzsäure versetzt, keinen Niederschlag von Wolframsäure giebt. Dieser Niederschlag erscheint erst, wenn Ammoniak zugefügt wird.

Auf trocknem Wege habe ich ein Salz darzustellen versucht, auf das ich bei den Schmelz-Versuchen in den Porcellangutbrennöfen aufmerksam wurde; es ist dieses wolframsaure Thonerde ($\ddot{A}l\,3\dddot{W}$), welche ich erhielt, wenn ich das nach dem Aequivalentgewicht gemengte Pulver in einem Porcellan-Ofen 18 Stunden lang weifsglühte. Die Masse war geflossen und vollständig krystallinisch vom Aussehen eines charakteristischen Strahlsteins, ohne deutlich ausgebil-

dete Krystalle, welche ich zum Vergleich gern dargestellt hätte.

C. Quantitative Bestimmung der Wolframsäure bei Analysen.

Die Principien, auf denen im Allgemeinen die bisherige quantitative Bestimmung des in einer Verbindung enthaltenen Wolframs als Wolframsäure beruht, sind die; dafs letztere selbst in den stärksten Säuren fast unlöslich, bei hohen Hitzegraden nicht flüchtig, in Ammoniak (ungeglüht) leicht löslich ist, und dafs sie mit den kohlensauren Alkalien in Wasser leicht lösliche Salze bildet, aus deren Lösung sie durch Säuren und gewisse Salze anderer Metalloxyde theils als Säure, theils als in Wasser unlösliches Salz gefällt wird.

Da die natürlichen, bis jetzt bekannten Wolframiate bei anhaltendem Behandeln mit Salzsäure vollständig aufgeschlossen werden können, so wurde von vielen Chemikern häufig die Unlöslichkeit der abgeschiedenen Wolframsäure zur Trennung von den gelösten Metalloxyden benutzt, dann zur Abscheidung der etwa ungelöst gebliebenen Theile, als $\ddot{S}i$ und $\dddot{N}b$, der Rückstand in verdünntem Ammoniak gelöst, und aus der zur Trockne verdampften Lösung durch Glühen die Wolframsäure als solche gewonnen. Die Fehlerquellen dieser Methode variiren je nach der Beschaffenheit der in Lösung übergehenden Metalloxyde, worauf namentlich schon von H. Rose [1]) aufmerksam gemacht und was von R. Schneider [2]) wiederholt wurde. Namentlich ist die Löslichkeit grofs bei Gegenwart von Salzen der Alkalien, wie ich schon oben bei Bereitung der Wolframsäure andeutete, so dafs in diesem Falle eine quantitative Trennung durch einfache Zersetzung mit Säure unmöglich wird.

Die zweite Trennungs-Methode der Wolframsäure von

1) H. Rose's Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie Bd. II, S. 347.

2) Journ. für pract. Chemie Bd. XLIX (1850).

anderen Oxyden ist die von Berzelius zuerst angegebene, die Substanz fein gepulvert mit $\dot{Na}\ddot{C}$ zu schmelzen, in Wasser zu lösen, die unlöslichen Metalloxyde abzufiltriren und aus der mit Salpetersäure vorsichtig neutralisirten Lösung des wolframsauren Alkalis die Wolframsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul als $\dot{Hg}\dddot{W}$ zu fällen, und aus letzterem durch Verjagen des Quecksilbers die Wolframsäure zu erhalten, oder aber aus der wässerigen Lösung des wolframsauren Alkalis die Wolframsäure durch Chlorcalcium als $\dot{Ca}\dddot{W}$ zu fällen, und aus letzterem durch Zersetzung mit Salpetersäure die Wolframsäure abzuscheiden und abzufiltriren.

Die erste dieser beiden verwandten Methoden würde unstreitig die beste seyn, wenn nicht das $Hg\dddot{W}$ einen äufserst voluminösen Niederschlag bildete, der bei anhaltendem Auswaschen mit durch das Filtrum geht, und daher eben wegen der voluminösen Beschaffenheit nie vollständig vom Alkali befreit werden kann. Bei der zweiten Methode, dem Fällen mit Chlorcalcium, ist der Niederschlag kein voluminöser, allein durch das nachherige Zersetzen desselben mit starken Säuren werden die zuerst erwähnten Uebelstände hervorgerufen.

Zur Umgehung der besprochenen Fehlerquellen habe ich mich einer, an die zweite Methode anschliefsenden bedient, die als Zweck entsprechend empfohlen werden kann. Die in Wasser unlöslichen Wolfram-Verbindungen wurden möglichst fein gepulvert mit einer passenden Menge reinen kohlensauren Natrons im Platintiegel bis zum ruhigen Flufs der Masse geschmolzen, und nach erfolgtem Auflösen in destillirtem Wasser die unlöslichen Metalloxyde abfiltrirt, um nach erfolgtem Auswaschen noch einmal in Salzsäure gelöst, und nach den bekannten Methoden [1]) bestimmt zu werden. Die Lösung von $\dot{Na}\dddot{W}$ mit überschüssigem $\dot{Na}\ddot{C}$ wurde nun noch heifs zur schnelleren Verjagung der sich entwickelnden Kohlensäure mit Essigsäure versetzt bis zur

1) Eisen und Mangan wurde durch bernsteinsaures Ammoniak getrennt.

neutralen Reaction. Ist $\dot{N}a\ddot{S}i$ durch etwaige Beimengung vorhanden, so wird die Kieselsäure durch einen kleinen Ueberschuſs von Essigsäure *vollständig* in Flocken abgeschieden, und abfiltrirt. Es kann dieser Ueberschuſs von Essigsäure ohne Gefahr für die Fällung der Wolframsäure zugesetzt werden, da erst bei einem sehr bedeutenden Quantum überschüssig zugesetzter Essigsäure die Wolframsäure als Hydrat gefällt wird.

Die neutrale Lösung wird nun mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, und hierdurch die Wolframsäure als $\dot{P}b\dddot{W}$ in Form eines specifisch sehr schweren weiſsen krystallinischen Niederschlages gefällt, der, ohne einen Verlust irgend welcher Art befürchten zu müssen, so lange mit heiſsem destillirtem Wasser ausgewaschen wird, bis er keine Spur von Natron mehr enthält. Hierauf wird er mit dem Filter längere Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium digerirt, und hiedurch das Blei als Schwefelblei abgeschieden, während die Wolframsäure vollständig gelöst wird. Diese Lösung wird endlich, nachdem sie abfiltrirt, in einer Platinschale unter Zusatz von Salpetersäure eingedampft, und die zuletzt nach längerem Glühen erhaltene Wolframsäure gewogen.

Ist noch eine andere Säure, Niobsäure etc. zu vermuthen, so wird die mit Salpetersäure bis *nahe* zur Trockne eingedampfte Masse noch einmal in verdünntem Ammoniak gelöst und auf diese Weise die Niobsäure abgeschieden, die ebenfalls durch essigsaures Bleioxyd gefällt wird. Um sich zu überzeugen, daſs und ob keine Kieselsäure bei dem in Ammoniak unlöslichen Rückstande sey, wird dieser mit Fluorwasserstoffsäure behandelt, und auf die bekannte Weise das Fluor-Silicium verjagt, während die Niobsäure zurückbleibt.

Ist die zu untersuchende Substanz in Wasser löslich, wie das oben erwähnte $\dot{N}H_4\,2\dddot{W}$, so wird zur Lösung direct essigsaures Bleioxyd gesetzt, und dann weiter verfahren.

Die vorstehende von mir bei allen Analysen angewandte Methode habe ich mehrere Male mit genau gewogenen Mengen reiner Wolframsäure erprobt, und aufserordentlich genaue Resultate erhalten.

VI. *Notiz über den Inductionsfunken; von P. L. Rijke.*

1. Bekanntlich hat Hr. Du Moncel im Jahre 1855 zuerst nachgewiesen [1]), dafs der Inductionsfunke des Ruhmkorff'schen Apparats wesentlich verschieden ist von dem Funken, den man erhält, wenn man den Conductor einer Elektrisirmaschine oder eine Leydener Flasche in gewöhnlicher Weise entladet, und wir wissen gegenwärtig, dafs der Inductionsfunke aus zwei ganz verschiedenen Theilen zusammengesetzt ist: aus einem, dem gewöhnlichen Funken ganz ähnlichen feurigen Strich und einer leuchtenden Atmosphäre, die man durch einen Luft- oder Gasstrom verschieben kann. Später, i. J. 1859, hat ein anderer französischer Physiker Hr. Perrot entdeckt [2]), dafs die Wärmewirkung der Atmosphäre die des feurigen Strichs weit übertrifft, und zugleich hat er ein Mittel gefunden, die Lichtatmosphäre von dem Feuerstrich vollständig zu sondern. Zu dem Ende stellt Hr. Perrot der einen Elektrode eine andere V-förmige gegenüber und, nachdem er den Abstand dieser zweiten Elektrode von der ersten gehörig regulirt hat, bringt er einen Luftstrom hervor, welcher die Lichtatmosphäre in Richtung desjenigen Zweiges der zweiten Elektrode, welcher von der ersten Elektrode am fernsten ist, forttreibt. Dann sieht man die Lichtatmosphäre sich vollständig über diesen

1) *Compt. rend. T. XL, p,* 313 und Pogg. Ann. Bd. CV, S. 175.
2) *Compt. rend. T. XLIX, p.* 175.

zweiten Zweig ausbreiten, während der andere Zweig den gewöhnlichen Funken aufnimmt. Um dieselbe Zeit setzte Hr. Du Moncel den Inductionsfunken der Wirkung kräftiger Elektromagnete aus, und that dar, daſs, während der Feuerstrich gar nicht von der Magnetkraft ergriffen wird, die Atmosphäre dagegen eine Wirkung erleidet ganz ähnlich der, welche ein Volta'scher Bogen unter denselben Umständen erleiden würde.

2. Wenn man sich einer gewöhnlichen Ruhmkorff-schen Maschine bedient, müssen die meisten der eben erwähnten Thatsachen mit dem Mikroskop beobachtet werden. Dem ist aber nicht mehr so, wenn man kräftigere Apparate anwendet. Ich habe neuerlich alle diese Versuche mit einer kürzlich von Hrn. Ruhmkorff construirten Maschine wiederholt, die Funken von 31 Centim. Länge giebt. Mit dieser Maschine lassen sich die Erscheinungen in so groſsem Maaſsstabe hervorbringen, daſs man nicht mehr das Mikroskop zu Hülfe zu nehmen braucht.

3. Bekanntlich hat Hr. Du Moncel diese Erscheinungen mittelst einer Theorie zu erklären gesucht, die er in verschiedenen, der pariser Akademie gemachten Mittheilungen auseinandergesetzt hat [1]). Unglücklicherweise hat diese Theorie nicht den allgemeinen Beifall der Physiker erlangt und Gleiches gilt von den Erklärungen, die andere ausgezeichnete Physiker gegeben haben. Man wird es mir daher wohl verzeihen, wenn ich meinerseits einen Versuch mache, diese Lücke auszufüllen. Man wird sehen, daſs meine Betrachtungsweise einige Beziehungen hat zu der des Hrn. van der Willigen [2]).

4. Wenn man sich fragt, was der elektrische Zustand des Inductionsdrahtes im Momente vor der Entladung sey, so scheint mir, kann man darauf nur *eine* Antwort geben, nämlich die: der mittlere Theil ist neutral und an den Enden

1) Man findet diese Theorie auch in dem Werke: *Recherches sur la non-homogénité de l'étincelle d'induction, par le Vicomte Du Moncel, Paris* 1860.

2) *Pogg. Ann. Bd.* XCVIII, S. 494.

findet man, an dem einen positive, und an dem andern negative Elektricität [1]). Was die intermediären Theile betrifft, so sind sie gleichfalls elektrisirt, und obwohl wir das Gesetz, welches die Spannung mit dem Abstand vom Mittelpunkt verknüpft, nicht kennen, so dürfen wir doch annehmen, dafs diese Spannung zunehme in dem Maafse als man sich vom Mittelpunkt entfernt. Nun ist klar, dafs wenn der inducirte Draht sich entladet, es die an den Enden des Drahts angehäuften Ladungen sind, die sich zuerst ausgleichen; dann kommen die mehr der Mitte zu gelegenen und sofort. Die an den Enden des Drahts befindlichen Fluida vereinigen sich offenbar unter der Form eines gewöhnlichen Funkens; allein das gilt nicht von den Ladungen, die sich auf den mehr der Mitte zu gelegenen Theilen befinden. In der That lehren uns die Versuche des Hrn. Wheatstone (*Phil. Tr.* 1834), dafs, sobald die beiden elektrischen Fluida vor ihrer Vereinigung einen Kupferdraht von $\frac{1}{15}$ Zoll Durchmesser und einer halben englischen Meile Länge zu durchlaufen haben, die Dauer des Funkens bedeutend verlängert wird, selbst in einem Grade, der keineswegs in Verhältnifs steht zu der Zeit, welche die Elektricität gebraucht, um diese halbe Meile Kupferdraht zu durchlaufen; was beweist, dafs diese Verlängerung derjenigen Eigenthümlichkeit der Materie zugeschrieben werden mufs, welche die Physiker elektrischen Widerstand nennen. Wenn aber ein Kupferdraht von $\frac{1}{15}$ Zoll Durchmesser und einer halben Meile Länge die Dauer eines elektrischen Funkens in merklicher Weise verlängert: was für eine Wirkung mufs dann nicht der secundäre Draht einer Ruhmkorff'schen Maschine haben, dessen Widerstand so viel gröfser ist? Wir können diefs aus dem Zeitraum beurtheilen, welche nach den Versuchen des Hrn. W. Weber [2]) eine elektrische Batterie

1) Bei den ersten Ruhmkorff'schen Apparaten fand man die freie Elektricität nur an einem der Enden. Diefs rührte von einem Mangel an Isolation her, dem Hr. Ruhmkorff seitdem abgeholfen hat.

2) Elektrodynamische Maafsbestimmungen S. 295.

zu ihrer Entladung gebraucht, sobald der Strom eine mit Wasser benäfste Hanfschnur durchlaufen mufs.

Klar ist also, dafs, nach meiner Theorie, ein Theil des Inductionsfunkens eine gewisse Dauer haben mufs. Nun wissen wir aus einem Versuche des Hrn. Lissajous [1]), dafs man, sobald man den Inductionsfunken in einem mit der Hand bewegten Spiegel betrachtet, die Lichtatmosphäre sich zu einem langen Streifen ausbreiten sieht, in welchem der eigentliche Funke das hintere Ende einnimmt, was in der That beweist, dafs die Atmosphäre einen gewissen Bruchtheil einer Sekunde andauert.

5. Wir wissen, dafs im Allgemeinen der elektrische Funke sein Ansehen verändert, sobald die beiden Fluida vor ihrer Vereinigung, einen starken Widerstand erleiden. Die Farbe des Funken wird anders, wird mit Blau und Violett gemischt, während sein Leuchtvermögen bedeutend abnimmt. Zugleich bemerkt man, dafs seine Form geändert, sein Volum vergröfsert ist. Er hat ein anderes Vermögen erlangt, Körper zu entzünden, welche der Wirkung des gewöhnlichen Funkens widerstehen. Ich brauche nur des Schiefspulvers zu erwähnen, welches der Funke einer Leydener Flasche so leicht entzündet, sobald der Strom eine mit Wasser befeuchtete Schnur durchlaufen hat. Alles das sind Eigenschaften, welche man an der Atmosphäre des Inductionsfunkens wahrgenommen hat.

6. Unsere Theorie bringt mit sich, dafs es möglich seyn müsse, die Lichtatmosphäre auf Kosten des Feuerstrichs und umgekehrt diesen auf Kosten jener zu verstärken.

7. Um den Feuerstrich auf Kosten der Atmosphäre zu verstärken, braucht man nur jedes Ende des Inductionsdrahtes mittelst eines Metalldrahtes zu verknüpfen mit den Belegen eines Condensators oder einer Leydener Flasche, darauf die Entladung durch einen Henley'schen Auslader zu leiten, dessen einer Stiel durch eins seiner Enden mit dem Knopf der Leydener Flasche communicirt, während

1) *Compt. rend. Vol. XLIX, p.* 1009.

der andere Stiel mit einem seiner Enden die äufsere Belegung berührt. Der Funke geht zwischen den beiden anderen Enden der Stiele über. Das ist, wie man sieht, der Versuch von Hrn. Masson und Hrn. Grove[1]).

Klar ist, dafs wenn die beiden Enden des Inductionsdrahts mit den Belegen einer Leydener Flasche in Berührung stehen, die Vertheilung der elektrischen Fluida auf diesem Drahte eine sehr grofse Abänderung erleiden mufs. Der gröfste Theil der beiden Fluida nämlich wird sich auf den beiden Belegen anhäufen, bevor die Explosion statt hat. Daraus folgt, dafs, da die beiden Fluida vor ihrer Vereinigung nur Leiter von sehr kleinem Widerstand zu durchlaufen haben, die Entladung unter der Form des gewöhnlichen elektrischen Funken geschehen wird. Und in der That ist der Vorgang ein solcher. Hr. Du Moncel hat erkannt, dafs unter diesen Umständen die Atmosphäre nicht mehr wahrzunehmen ist.

Wie man sieht, giebt meine Theorie nicht allein Rechenschaft von dem Verschwinden der Atmosphäre, sondern sie erklärt auch vollkommen, weshalb bei dem Versuch der HH. Masson und Grove der Funke so aufserordentlich an Glanz zunimmt.

8. Will man dagegen machen, dafs der Feuerstrich verschwinde, so ist es nach meiner Theorie offenbar hinreichend, dafs alle auf dem secundären Draht vertheilte Elektricität gezwungen werde, eine Bahn von bedeutendem Widerstande zu durchlaufen. Ich stelle den Versuch folgendermafsen an. Ich nehme zu Elektroden zwei Messingdrähte von ungefähr $1^{mm},0$ Durchmesser und 3 bis 4 Centim. Länge, lege sie auf zwei isolirende Körper und binde sie mittelst zweier Hanfschnüre, die mit Wasser befeuchtet sind, an die Enden des Inductionsdrahts. Die Schnüre haben 5^{mm} Durchmesser und ungefähr 0,7 Met. Länge. Unter diesen Umständen sah ich, wenn der inducirende Strom von zwei Bunsen'schen Elementen erregt wurde, den Feuerstrich vollständig verschwinden. Nur die Atmosphäre blieb und sie liefs sich durch einen Luftstrom ganz verschieben.

1) Und auch von mir; siehe Ann. Bd. 94, S. 326. (P.)

9. Wenn die Nicht-Homogenität des Inductionsfunken wirklich den Ursprung hat, den ich ihr beilege, so muſs es möglich seyn, mit Reibungs-Elektricität eine leuchtende Entladung hervorzubringen, welche zugleich einen Feuerstrich und eine leuchtende Atmosphäre darbietet, und sich überdieſs unter der Wirkung äuſserer Agentien so verhält, wie der Funke der Ruhmkorff'schen Maschine. Man begreift leicht, daſs ich auf das Gelingen dieses Versuches einen groſsen Werth legte, da ich denselben als den Prüfstein meiner Theorie ansah. Und wirklich ist er mir mit der Elektricität einer Hydro-Elektrisirmaschine, deren Rost 9 Quadrat-Decimeter Oberfläche hält, auf folgende Weise vollständig gelungen. Der Conductor dieser Maschine communicirte mittelst eines Metalldrahtes mit der inneren Belegung einer Leydener Flasche, deren äuſsere Belegung, die 738 Quadratcentim. in Fläche hielt, mit dem Kessel in metallischer Verbindung stand. Der Knopf der Leydener Flasche war überdieſs durch eine mit Wasser befeuchtete Hanfschnur an eine isolirte Metallkugel gebunden. Diese Kugel hatte einen Durchmesser von 29 Centim., die Schnur hielt 5 Millim. im Durchmesser und 45 Centim. in Länge. Die beiden Stiele eines Henley'schen Ausladers bildeten die Elektroden. Der eine dieser Stiele communicirte an einem Ende mit dem äuſseren Belege der Leydener Flasche, und das eine Ende des anderen Stieles stand etwa 10 Millim. von der Metallkugel ab. Die bei anderen Enden der Stiele waren zugespitzt und hatten von einander einen Abstand von 7 bis 8 Millim. Klar ist, daſs bei solcher Vorrichtung des Versuchs eine Entladung der Flasche jedesmal stattfinden muſste, so wie die Ladung der Kugel eine gewisse Gränze erreichte, und daſs diese Entladung sich zwischen den Spitzen des Ausladers in leuchtender Form äuſsern muſste.

Die Elektricität, welche zwischen diesen beiden Elektroden überging, rührte von zwei verschiedenen Quellen her, einerseits von der Kugel, andrerseits von der inneren Belegung der Leydener Flasche. Die Elektricität der Ku-

gel hatte nur eine kurze metallische Bahn zu durchlaufen; sie mufste also einen Feuerstrich hervorbringen. Das auf der inneren Belegung angehäufte Fluidum dagegen mufste, da es einen beträchtlichen Widerstand antraf, eine leuchtende Atmosphäre erzeugen. Und in der That zeigte die Entladung, welche ich erhielt, diesen doppelten Charakter.

Als die leuchtende Entladung hierauf der Wirkung eines Luftstroms ausgesetzt wurde, erhielt ich dieselben Resultate wie Hr. Du Moncel. Die leuchtende Atmosphäre trennte sich von dem Feuerstrich, auf welchen der Luftstrom keinen Einflufs auszuüben schien. Der Versuch des Hrn. Perrot gelang ebenfalls vollkommen.

Zuletzt habe ich noch untersucht, welche Wirkung die Magnetkraft auf diese Entladung ausübe. Ich fand, dafs die leuchtende Atmosphäre sich unter der Wirkung der Pole eines Elektromagnets genau so verhielt, wie bei den Versuchen des Hrn. Du Moncel.

10. Ich hoffe, die Physiker werden zugeben, dafs aus den obigen Thatsachen hervorgehe, *dafs in dem Inductionsfunken der Feuerstrich von der Vereinigung der an den Enden des secundären Drahtes angehäuften elektrischen Ladungen hergeleitet werden müsse, die leuchtende Atmosphäre aber von der Vereinigung der elektrischen Fluida, die auf den mehr der Mitte zu liegenden Theilen des Drahts befindlich sind.*

Leyden, den 31. October 1860.

VII. *Ueber die Elektricitätsleitung durch Kohle und durch Metalloxyde; von W. Beetz.*

Durch die Untersuchungen von Hittorf [1]), von Buff [2]) und von mir [3]) war die Thatsache festgestellt worden, dafs die Elektricitätsleitung in festen Körpern, deren Leitungsvermögen bei höherer Temperatur zunimmt, stets als eine elektrolytische zu betrachten ist, dafs dagegen die Körper, welche bei höheren Temperaturen eine geringere Leitungsfähigkeit besitzen, metallisch leiten. Später hat aber Meidinger [4]) gefunden, dafs auch die Metalloxyde und der Wasserkies, Matthiefsen [5]) dafs Graphit und Kohle bei höherer Temperatur bessere Leiter werden, wiewohl bei den ersteren die Möglichkeit der elektrolytischen Leitung durch die Abwesenheit der Polarisation ausgeschlossen war, und die letzteren natürlich nicht elektrolytisch leiten können. Die Aehnlichkeit, welche zwischen der Structur der Kohle und der mancher Metalloxyde vorhanden ist, liefs mich vermuthen, dafs eben in dieser der gemeinsame Grund für jenes unerwartete Verhalten beider Körperklassen liegen möchte. Sie bestehen nämlich aus Theilchen, welche, im Vergleich mit den übrigen metallischen Leitern, einen nur lockeren Zusammenhang untereinander haben, sich also nur in wenigen Punkten gegenseitig berühren. Durch Erwärmung dehnen sich die Theilchen (unter denen natürlich nicht die Molecüle, sondern Gruppen von Molecülen zu verstehen sind) aus, wobei eine jede solche Gruppe aus denselben Gründen ein schlechterer Elektricitätsleiter werden kann, aus denen es ein Metall, in welchem wir keine solche groben Theilchen unterscheiden können, unter den-

1) Pogg. Ann. Bd. LXXXIV, S. 1*.
2) Liebig und Wöhler Ann. Bd. XC, S. 257*.
3) Pogg. Ann. Bd. XCII, S. 452*.
4) Dingler, polytechn. Journ. Bd. CXLVIII, S. 364*.
5) Pogg. Ann. Bd. CIII, 432*.

selben Umständen wird. Durch diese Ausdehnung werden aber die Theilchen an einander gedrängt und in immer innigere Berührung unter einander gebracht; der ganze Körper muſs also ein besserer Elektricitätsleiter werden. Um diese Hypothese durch das Experiment zu bestätigen, füllte ich eine metallene Schale mit Messingfeilicht, verband die Schale mit einem Pole einer einfachen Grove'schen Kette, tauchte einen, mit dem anderen Pole derselben verbundenen Messingdraht in das Messingfeilicht, und schaltete ein sehr empfindliches Spiegelgalvanometer in den Strom. Der Spiegel zeigte kaum eine Spur eines Stromes an. Wurde jetzt die Schale erwärmt, so trat eine, beschleunigt zunehmende Ablenkung des Spiegels ein, welche bald weit über die Zahlen der Scale hinausging. Mit eintretender Erkaltung ging der Spiegel auf seine frühere Stellung zurück. Ganz ebenso verhielt sich beim Erwärmen Eisenfeilicht (*Limatura ferri off.*), nach dem Erkalten aber blieb es ein vollkommener Leiter: die Theilchen waren fest in einander gesintert, so daſs man die ganze Masse als ein Stück herausnehmen konnte. Man könnte gegen diese Versuche einwenden, daſs jene Metalltheilchen selbst mit einer Oxydschicht bedeckt, und dadurch gegen einander isolirt waren, daſs beim Erwärmen das Oxyd ein besserer Leiter werde, und also jenes Experiment zu einem Kreisschlusse führe. Man kann aber statt des Messingfeilichts auch Platinschwamm anwenden; dieser leitet zwar von vorn herein besser, aber seine Leitungsfähigkeit nimmt ebenfalls durch Erwärmen ganz bedeutend zu. Hier kann nur das Aneinanderdrängen der Theilchen die Ursache der besseren Leitungsfähigkeit seyn. Diese Wirkung des Aneinanderdrängens läſst sich übrigens auch auf rein mechanischem Wege zeigen, wenn man ein enges Rohr mit ziemlich festgedrängtem Platinschwamm anfüllt, und von beiden Seiten dicke Platindrähte, welche die Seele des Rohres fast ausfüllen, und welche mit den Polen der Säule in Verbindung stehen, stempelartig gegen denselben drückt. Ein eingeschal-

tetes Galvanometer zeigt eine Zunahme der Stromstärke, wenn die Drähte fester gegen einander gedrückt werden.

Unter den vielen Kohlenstücken, welche ich prüfte, fand ich übrigens eins, dessen Leitungsfähigkeit sich beim Erwärmen fast gar nicht vergrößerte; ein anderes, dessen Leitungsfähigkeit beim Erwärmen sogar etwas abnahm. Dieſs letztere bestand aus einer äuſserst feinkörnigen, durchweg sehr gleichmäſsig dichten, pariser Kohle, wie sie zur Herstellung des galvanischen Lichtes gebraucht wird.

Erlangen im October 1860.

VIII. *Ueber das Nachleuchten im elektrischen Ei; von H. Wild.*

Die Notiz des Hrn. P. Rieſs über Geiſslers nachleuchtende Röhren im Juliheft dieser Annalen veranlaſst mich, hier kurz eine Erscheinung zu beschreiben, welche ich schon letzten Winter zufällig bemerkte und dann auch meinen Zuhörern in meiner Vorlesung über Experimentalphysik vorzeigte. Da der Versuch, bei welchem ich auf die Erscheinung aufmerksam wurde, gewiſs schon vielfach von den Experimentalphysikern angestellt worden ist, so glaubte ich damals, auch die letztere sey bereits bekannt; dem scheint nun nicht so zu seyn.

Um das geschichtete Licht im elektrischen Ei zu zeigen, wurde dasselbe mit Schwefelkohlenstoffdampf in der Art gefüllt, daſs man, nach dem Evacuiren desselben bis auf etwa 5^{mm} Druck, vor die Oeffnung des Hahnes einige Tropfen Schwefelkohlenstoff brachte und dann durch eine rasche halbe Umdrehung des letztern einsaugen lieſs. Darauf ward das Ei nochmals evacuirt bis der Druck des Gemisches von Schwefelkohlenstoffdampf und atmosphärischer

Luft im Innern blofs noch 4 bis 6^{mm} betrug. Als ich sodann bei 30 bis 50^{mm} Abstand der kugelförmigen Messingelektroden den Strom eines kräftig angeregten Ruhmkorff'schen Inductionsapparats durchleitete, zeigte sich ein blendend weifses, schön geschichtetes Licht, das nach einer Dauer von 3 bis 5 Minuten beim plötzlichen Unterbruch des Stroms einem schwachen phosphorescirenden Lichte Platz machte, welches das ganze Ei wie ein Nebel zu erfüllen schien und nach meiner damaligen Schätzung ein Paar Minuten lang deutlich sichtbar blieb. Ich habe dieses Nachleuchten meinem Freunde Hrn. Dr. G. Quincke Ende Augusts bei seiner Durchreise durch Bern gezeigt. Wir schätzten die Dauer desselben auf ungefähr 1 Minute. Nach längerer Abwesenheit habe ich endlich dieser Tage den Versuch nochmals im Beiseyn der HH. Prof. Valentin und Dr. H. Schiff wiederholt. Der Letztere bestimmte mit mir vermittelst eines Sekundenzählers die Dauer des Nachleuchtens nach einem Stromschlufs von 4 Minuten zu 30 Sekunden. Bei einem Stromschlufs von 5 Minuten war unmittelbar vorher ein jedenfalls ziemlich längeres, jedoch nicht gemessenes Nachleuchten beobachtet worden. Das Ei zeigte sich nach dem Versuche, ganz wie bei allen früheren, innen mit einem weifsen Anflug bekleidet, der an vielen Stellen mit schwarzbraunen Flecken vermischt war; insbedere erschienen aber die Elektroden ganz mit einem braunschwarzen Rufs bekleidet, der sogar auf den Kugeln zu einem harzigen, wie Firnifs glänzenden Ueberzug sich consolidirt hatte. Beim Oeffnen des Eies nahmen wir einen entschiedenen Geruch nach Nordhäuser-Vitriolöl wahr. Ganz dieselben begleitenden Erscheinungen hat mein Freund, Hr. Prof. Simmler in Chur, den ich zur Wiederholung des Versuchs einlud, bei seinen Beobachtungen bemerkt; das Nachleuchten dagegen konnte er nicht erhalten. Hr. Simmler hat aufserdem bei seinen Versuchen die lebhafte Röthung von feuchtem Lackmuspapier beim Oeffnen der Glocke, später auch die Röthung von Lackmus und die Ausscheidung von Iod auf Iodkaliumkleisterpapier in der

Glocke während des Versuches selbst beobachtet. Ferner constatirte er die Abscheidung von Schwefel und endlich wies er auch durch directe chemische Prüfung nach, dafs der braune Beschlag der Elektroden und der Glaswand Schwefelsäure enthielt. Diefs Alles spricht sehr für die folgende Erklärung des Vorganges im Ei, während der Strom dasselbe passirt. Der Schwefelkohlenstoff wird durch Elektrolyse in Kohle und Schwefel zerlegt, zugleich der noch vorhandene Sauerstoff der Luft ozonisirt und dieser verbindet sich dann mit dem Schwefel zu Schwefelsäure, welche den allfällig noch vorhandenen Wasserdampf condensirt. Diese Interpretation wird ferner dadurch unterstützt, dafs es mir bei möglichster Ausschliefsung jeder Spur atmosphärischer Luft nie gelang, das Nachleuchten zu erhalten. Dagegen haben meine Versuche bis jetzt Nichts darüber entschieden, ob die Gegenwart von etwas wenig Wasserdampf zum Gelingen nothwendig sey oder nicht, wohl aber zeigte sich nie ein Nachleuchten, wenn der Raum mit Wasserdampf ganz gesättigt war. Das Licht wird in diesem Falle schön weifsblau.

Ob das Nachleuchten bei der Elektrolyse des Schwefelkohlenstoffdampfes wegen des Auftretens von Schwefelsäure wirklich gleicher Natur sey wie das in der Geifsler'schen Röhre des Hrn. Riefs, die wasserfreie Schwefelsäure enthalten soll, will ich nicht entscheiden. Ich bin geneigt, das Nachleuchten bei meiner Beobachtung einer noch einige Zeit fortdauernden langsamen Oxydation des Schwefels zuzuschreiben, die ein Phosphoresciren zur Folge hat.

Schliefslich mufs ich noch bemerken, dafs das Nachleuchten öfters nicht recht zu Stande kommen will, wenn man auch die Umstände alle gleich gemacht zu haben glaubt. Die genaue quantitative Ermittlung aller Bedingungen, die zur Hervorbringung der Erscheinung erfüllt werden müssen, wird jedenfalls eine längere Untersuchung erfordern. Diese wird dann zugleich auch lehren, ob die oben angegebene Erklärung des Phänomens die richtige sey oder nicht.

Bern, den 29. October 1860.

IX. *Versuch einer Erklärung der unipolaren Erwärmung beim galvanischen Flammenbogen;* von *H. Wild.*

Wenn man die thermoelektrische Spannungsreihe der Leiter erster Klasse, welche Hr. Matthiefsen bestimmt und in diesen Annalen Bd. 103, S. 413 veröffentlicht hat, vergleicht mit der ebendaselbst S. 428 von ihm mitgetheilten Tabelle der Leitungsfähigkeit derselben Substanzen, so findet man, dafs im Allgemeinen die besseren Leiter in der Mitte der Spannungsreihe stehen, die schlechteren an den Enden derselben. Die thermo-elektromotorische Kraft der guten Leiter ist also durchweg sehr gering, und je bedeutender sie bei andern Stoffen gefunden wird, um desto gröfser erweist sich auch der Leitungswiderstand derselben. Wenn nun bereits die thermo-elektromotorische Kraft zwischen Kupfer und dem schlecht leitenden Selen bei 100° Temperatur-Differenz der Berührungsstellen beinahe $\frac{1}{10}$ der elektromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elements beträgt, so ist der Analogie nach zu erwarten, dafs die Combinationen mit den noch viel schlechter leitenden einfachen Gasen, die sich auch als Leiter erster Klasse in die Spannungsreihe müssen einreihen lassen, noch viel bedeutendere elektromotorische Kräfte zeigen werden. Diese Bemerkung verbunden mit den nachstehenden Erfahrungen scheint mir geeignet, einen Schlüssel darzubieten zur Erklärung der noch räthselhaften einseitigen Erwärmung des positiven Pols beim galvanischen Flammenbogen.

Meines Wissens hat zuerst Poggendorff bei der Mittheilung des von Peltier entdeckten Phänomens der Wärme- oder Kälteerzeugung durch den elektrischen Strom an der Gränze zweier Leiter [1]) die Ansicht ausgesprochen, dafs dasselbe mit der Thermoelektricität verwandt sey. Durch Vergleichung von Peltier's Beobachtungen fand er näm-

1) Diese Ann. Bd 43, S. 325.

lich, dafs stets diejenigen Löthstellen, welche erwärmt einen thermoelektrischen Strom von gleicher Richtung mit dem hydroelektrischen liefern würden, sich erkälten, und umgekehrt diejenigen sich stärker erwärmen, die erkaltet dasselbe thun würden. Es entstehe also im Schliefsungsdrahte in Folge Durchleitung eines elektrischen Stromes stets ein entgegengesetzt gerichteter thermoelektrischer Strom. Diese Ansicht ist seither durch mannichfache Versuche bestätigt worden und Clausius hat ihr in seiner Abhandlung »über die Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die thermoelektrischen Erscheinungen [1])« durch theoretische Betrachtungen einen festen, inneren Halt verliehen. Nach seinen Entwicklungen ist die während der Zeiteinheit in einer Löthstelle erzeugte, resp. vernichtete, Wärmemenge proportional dem Product der Stromstärke in die elektrische Differenz oder sogenannte elektromotorische Kraft zwischen den beiden sich berührenden Körpern. Es ist nun leicht zu zeigen, dafs unter dieser Voraussetzung bei einer und derselben Kette, die durch einen Strom erzeugte Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen ebenfalls seiner Stärke proportional seyn müsse. Diese Consequenz ist durch die Messungen von v. Quintus Jcilius [2]) bestätigt worden. Was dagegen die Abhängigkeit der Temperaturdifferenz von der elektromotorischen Kraft anbelangt, so besitzen wir darüber keine Beobachtungen. Es läfst sich aber auch ohne solche voraussehen, dafs wegen der Verschiedenheit der specifischen Wärme, der Leitungsfähigkeit für die Wärme u. s. f. bei den verschiedenen Combinationen von Körpern die Temperaturdifferenzen nicht genau wie ihre elektromotorischen Kräfte und folglich auch nicht wie die, nach Clausius, ihnen proportional zu setzenden, thermoelektromotorischen Kräfte sich verhalten werden. Immerhin aber wird man annehmen können, dafs die Temperaturdifferenz nahezu proportional mit der thermoelektromotorischen Kraft der betreffenden Körper wachse.

1) Diese Ann. Bd. 90, S. 513.
2) Diese Ann. Bd. 89, S. 377.

Findet nun wirklich, wie wir im Anfange durch Analogie geschlossen haben, zwischen Gasen und festen Leitern eine so bedeutende thermoelektromotorische Kraft statt, so mufs also, wenn wir zwischen zwei Elektroden einen elektrischen Strom durch die Luft übergehen lassen, die eine stark abgekühlt, die andere stark erwärmt werden; die eine wird daher ins Glühen kommen können, während die andere verhältnifsmäfsig kalt bleibt. Beim galvanischen Flammenbogen wird, wie die Erfahrung zeigt, immer der positive Pol glühend. *Ist unsere Erklärung richtig, so soll demnach bei ungleicher Erwärmung der durch eine Luftschicht getrennten Elektroden ein kräftiger thermoelektrischer Strom von der kalten zur warmen entstehen.* Um den letztern, ungeachtet des grofsen Widerstandes der Luft, nachweisen zu können, habe ich zwischen zwei Kohlenspitzen einen galvanischen Flammenbogen erzeugt, alsdann den Strom schnell unterbrochen, die Elektrode mit den Drahtenden eines Multiplicators in Verbindung gesetzt und zugesehen, ob derselbe einen Strom anzeige und welche Richtung dieser Strom habe. Da nämlich die stark erhitzte und mit glühenden Kohlenpartikelchen erfüllte Luftschicht zwischen den Spitzen im Momente nach Aufhören des primären Stroms noch eine schwache Leitung unterhalten wird, so liefs sich erwarten, dafs ein durch die sehr ungleiche Erwärmung der Kohlenspitzen erzeugter thermoelektrischer Strom dieselbe werde passiren und an einem empfindlichen Multiplicator eine bemerkbare Ablenkung hervorbringen können. Meine Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Der galvanische Flammenbogen wurde mittelst einer Batterie von 20 grofsen Bunsen'schen Elementen zuerst an einer elektrischen Lampe, später einfach zwischen zwei Kohlenspitzen, deren Entfernung mit der Hand zu reguliren war, erzeugt. Bei der Anwendung der ersten zeigte während der Dauer des Lichtbogens eine in die Leitung eingeschaltete Tangentenbussole eine Stromstärke 42 nach absolutem elektromagnetischem Grundmaafse und den Weber'schen Einheiten an. Nachdem die positive Elektrode in lebhaftes Glühen

gerathen war, wurde durch Umschlagen einer Wippe die Verbindung der Elektroden mit der Batterie aufgehoben und dieselben in den Kreis eines Wiedemann'schen Galvanometers mit 14000 Windungen und Spiegelablesung gebracht. Obschon der magnetische Stahlspiegel seine volle Richtkraft besafs, so erfolgte dennoch bei raschem Umlegen der Wippe ein Ausschlag, der weit über das Ende der Scale hinausging *und dessen Sinn in der That einen positiven Strom von der kalten Kohlenspitze zur warmen andeutete.* Liefs man bei der elektrischen Lampe die Spitzen nach Aufhebung des primären Stromes zur Berührung kommen, so zeigte sich stets ein dem obigen bei getrennten Spitzen entgegengesetzt gerichteter Strom, also mit dem primären der Batterie in seiner Richtung übereinstimmend, der aber bedeutend schwächer war als jener und bei dauerndem Schlufs langsam an Intensität bis zum gänzlichen Verschwinden abnahm. Ich betrachte diesen letztern Strom als einen thermoelektrischen zwischen den Kohlen- und ihren Messingfassungen, von welchen diejenige am positiven Pole ebenfalls bedeutend wärmer wurde als die andere. Durch directe Versuche habe ich mich nämlich davon überzeugt, dafs zwischen Kohle und Messing ein thermoelektrischer Strom auftritt, der von heifsem Messing durch die Kohle zum kalten geht. Man könnte wohl auch daran denken, dafs der letztere Strom von der plötzlichen Berührung der warmen und kalten Kohlenspitze herstamme, indessen habe ich bei der Erwärmung der einen äufsersten Kohlenspitze bis zur Glühhitze mittelst eines Löthrohrs, wobei die Messingfassnng sich nicht merklich erwärmte, nach erfolgter Berührung der kalten und heifsen Kohle am Multiplicator keinen bemerkbaren Ausschlag erhalten.

Ist der von mir beobachtete kräftige Strom bei getrennten Elektroden wirklich ein thermoelektrischer, so mufs jedenfalls die thermoelektromotorische Kraft zwischen Kohle und Luft sehr bedeutend seyn. Vergleichende Versuche mit den Ausschlägen, welche meine bei einer andern Ge-

legenheit [1]) beschriebene, 20-elementige Thermokette von Neusilber-Kupfer an demselben Galvanometer gegeben hat, haben gezeigt, dafs die thermo-elektromotorische Kraft zwischen Luft und Kohle, selbst wenn wir bei obigem Versuch eine Temperaturdifferenz von 500° voraussetzen, doch bei ganz metallischer Schliefsung mindestens das Hundertfache derjenigen eines Neusilber-Kupferelements bei gleicher Temperaturdifferenz der Löthstellen betragen müfste. Da nun aber der thermoelektrische Strom zwischen Luft und Kohle, aufser den metallischen Schliefsungsbogen des Galvanometers, noch die jedenfalls einen nicht unbeträchtlichen Widerstand darbietende Luftschicht zu passiren hat, so dürfte also die erwähnte thermoelektromotorische Kraft eher noch gröfser seyn. Es scheint indessen, dafs schon die vorstehende Schätzung ihrer Gröfse zur Erklärung einer Temperaturdifferenz von ungefähr 500° der beiden Kohlenspitzen hinreichen würde. Mittelst der schon erwähnten Thermokette von Neusilber-Kupfer habe ich gefunden, *dafs ein Strom von der absoluten Stärke* 42 — wie er zufolge von S. 626, während der Dauer des Kohlenlichts stattfand —, *eine Minute lang durch ein Neusilber-Kupferelement hindurchgeleitet, bei demselben eine Temperaturdifferenz der Löthstellen von* 7°,7 *C. hervorbringt* [2]). Halten wir an dem S. 625 über das Verhältnifs der durch den Strom erzeugten Temperaturdifferenz zur thermoelektromotorischen Kraft Ausgesprochenen fest, *so würde demnach ein Strom von der obigen Stärke bei seinem Uebergange zwischen den Kohlenspitzen eine Temperatur-Differenz derselben von ungefähr* 700° *C. zur Folge haben.*

1) Diese Ann. Bd. 103, S. 388.

2) Aus Zahlenangaben des Hrn. Frankenheim im 91. Bd. dieser Ann. S. 177 läfst sich berechnen, dafs ein Strom von derselben absoluten Stärke bei seinem Kupfer-Eisen-Element eine Temperatur-Differenz von ungefähr 25° C. hervorgebracht hätte. Da nach einem Schlufs von 1 Minute kaum mehr eine bedeutende Steigerung der Temperatur-Differenz erfolgen wird, so wäre, wenn man auch das Verhältnifs der elektromotorischen Kräfte berücksichtigt, vorstehendes Resultat verhältnifsmäfsig doch noch gröfser als das meinige.

Eine andere Deutung des von mir beobachteten Gegenstroms z. B. als hydroelektrischen Polarisationsstrom scheint mir, da wir es hier ausschliefslich mit Leitern erster Klasse zu thun haben, nicht wohl zulässig. Indessen werden die zum galvanischen Flammenbogen bestimmten Kohlen häufig mit so verschiedenartigen Substanzen getränkt, dafs man doch an eine ungleiche chemische Veränderung der beiden Kohlenspitzen denken könnte. Ich habe daher bei den spätern Versuchen am Schlufs über die getrennten Kohlenpole einen sie verbindenden, mit destillirtem Wasser getränkten Fliefspapierbausch gelegt. In der Regel zeigte sich dann wieder eine Ablenkung im Sinne des vorher beobachteten Gegenstroms. Da indessen diese Ablenkung immer kleiner und kleiner wurde, während sie anfänglich über das Ende der Scale hinausging, wenn man den Bausch gleich nach Umschlagen der Wippe auflegte, so betrachte ich diesen Strom ebenfalls blofs als einen thermoelektrischen und zwar zwischen Wasser und Kohle. In der That geben ungleich erwärmte Kohlen mit Wasser einen kräftigen thermoelektrischen Strom, der von der kalten Kohle durch das Wasser zur warmen geht. Ich verkenne übrigens nicht, dafs die letztern Versuche über den vorstehenden Einwand nicht endgültig entscheiden. Aus diesem Grunde versuchte ich in Ermangelung gereinigter Kohlenelektroden den Flammenbogen zwischen Platinspitzen zu erzeugen, allein meine Batterie erwies sich hiezu viel zu schwach. Da ich über eine gröfsere gegenwärtig nicht verfügen kann, so mufs ich es Anderen überlassen in dieser Beziehung meine Untersuchung zu vervollständigen und dadurch die Stichhaltigkeit meiner Erklärungsweise zu prüfen.

Ein Versuch, mittelst eines Ruhmkorff'schen Inductionsapparats zwischen Platinspitzen den thermoelektrischen Gegenstrom nachzuweisen, ergab ebenfalls kein sicheres Resultat, obschon bei hinreichender Entfernung der Spitzen, wie schon Poggendorff gezeigt hat [1]), blofs der Oeffnungsinductionsstrom übergeht und, bei Anwendung dünne-

1) Diese Ann. Bd. 94, S. 307.

rer Drähte, die eine Polspitze — und zwar hier die negative — in stärkeres Glühen kommt als die andere. Wahrscheinlich reducirte sich allzuschnell nach Unterbruch des primären Stroms die Leitung zwischen den Spitzen auf ihren Minimumswerth.

Bern den 10. November 1860.

X. *Einige Bemerkungen zu Hrn. Henrici's Abhandlung „Ueber scheinbare Elektricitäts-Entwicklung durch chemische Processe"*[1]; *von A. Wüllner.*

In dieser Abhandlung würdigt Hr. Henrici zwei Mittheilungen von mir, welche im Januarhefte dieser Annalen 1860 und im Februarheft 1859 erschienen sind, und in denen ich Versuche beschrieb, welche mir eine Elektricitätsentwicklung, einmal durch chemische Zersetzung, dann durch Lösen von Salzen zu beweisen schienen, einer näheren Besprechung. Schon seit einem Jahre in den Stand gesetzt, ältere Arbeiten wieder aufzunehmen, liefs ich diese Gegenstände liegen, und fürs erste wird es mir nicht möglich seyn, wieder darauf zurück zu kommen. Dennoch aber mufs ich mir erlauben zu Hrn. Henrici's Abhandlung einige Bemerkungen zu machen, damit es nicht den Anschein habe, als halte ich meine damaligen Versuche für so falsch und verfehlt, als Hr. Henrici sie darstellt.

Betreffs der im Anfange des ersten Theiles seiner Abhandlung gemachten theoretischen Bemerkungen erwähne ich nur, dafs Hr. Henrici mich wohl mifsverstanden haben mufs, denn ich sagte nicht, dafs zu jeder Elektricitäts-Entwicklung eine Störung des molecularen Gleichgewichts erforderlich sey, sondern dafs jetzt wohl alle Physiker der Ansicht des Hrn. de la Rive beipflichten, dafs jeder Vor-

1) S. 136 dieses Bandes.

gang, welcher das moleculare Gleichgewicht störe, von Elektricitätsentwicklung begleitet sey.

Was nun Hrn. Henrici's Gegenversuch gegen meine Mittheilung im Januarheft 1860 betrifft, so mufs ich gestehen, dafs ich nicht begreife, wie dieser gegen mich angeführt werden kann, da ich Seite 104 der Mittheilung einen ebensolchen beschreibe, in dem ich keinen Strom beobachtet habe, und wie ich die Sache betrachtete, auch keinen beobachten konnte. Dort war statt der Zinkstückchen des Hrn. Henrici ein Zinkring in die verdünnte Schwefelsäure der mittleren Zelle gelegt; aber es zeigte sich kein Strom, obwohl der chemische Procefs kräftig eingeleitet war und eine Menge Gasblasen aufstiegen, und obwohl eben so lange, ja noch länger gewartet wurde, als bei den anderen Versuchen. Wären die von mir beobachteten Ströme nur Folge der Polarisation der Elektroden oder der Ungleichheit der Flüssigkeiten an denselben gewesen, so hätte ich auch dort einen Strom beobachten müssen. Dagegen spricht, wie mir wenigstens scheint, in noch höherem Maafse die Seite 100 erwähnte Beobachtung: »Wurde die Zelle (*c*), in welcher der chemische Procefs stattfand, ausgeschaltet, so zeigte sich der entgegengesetzt gerichtete Polarisationsstrom.«

Diese Bemerkungen scheint Hr. Henrici übersehen zu haben, denn nur so ist es mir denkbar, dafs er die Vermuthung aussprechen kann, die Angabe der beobachteten Stromrichtung möchte wohl eine irrige seyn.

Ich habe meine Versuche ausführlich mitgetheilt und Seite 98 bis 100 den Beweis zu führen gesucht, dafs die Quelle der beobachteten Ströme in der Zelle meines Apparates sich befand, in der der chemische Procefs eingeleitet war; eine Widerlegung meiner Versuche hätte nun den Nachweis zu führen gehabt, dafs ich mich dennoch darin getäuscht, oder wenn das nicht, dafs in dieser eine andere Elektricitätsquelle vorhanden gewesen sey. Statt dessen finde ich bei Hrn. Henrici nur die Behauptung, dafs ich mich getäuscht, und einen, dem von mir beschriebenen ähn-

lichen Versuch, bei dem ich keinen, selbst nicht den von Hrn. Henrici angegebenen Polarisationsstrom, beobachtet habe; letzteren wohl deshalb nicht, weil ich nicht so lange gewartet wie Hr. Henrici, und weil meine Elektroden etwas besser geschützt waren, da das entwickelte Wasserstoffgas erst durch eine poröse Thonplatte und dann durch eine Wasserschicht von $\frac{1}{2}$ Zoll Höhe durch Diffusion und Absorption hindurehdringen mufste.

Aehnliches gilt von dem zweiten Theile der Abhandlung des Hrn. Henrici, welcher die Mittheilung im Februarheft von 1859 betrifft. Zuerst sagt Hr. Henrici, dafs es für unmöglich gehalten werden müsse, dafs eine Lösung von Salzen eine der Beobachtung zugängliche Elektricitäts-Entwicklung zur Folge haben könne; deshalb müfsten die von mir beobachteten Ströme eine andere Ursache haben. Es beruht diese Beweisführung auf Hrn. Henrici's theoretischen Ansichten, welche, soweit ich die Literatur kenne, nicht die aller Physiker sind.

Hr. Henrici behauptet dann, indem er sich besonders gegen meine Angabe wendet, dafs ich Ströme durch Diffusion beobachtet hätte, dafs die von mir beobachteten Ströme von Ungleichheit der Flüssigkeiten an den Elektroden herrühren, und macht besonders darauf aufmerksam, dafs ich Elektroden von Kupfer gebraucht hätte. Was das letztere betrifft, so gestehe ich, dafs ich dieselben jetzt nicht mehr, nach den damals gemachten Erfahrungen benutzen würde; wie ich aber verfuhr, um dieselben dennoch brauchbar zu machen, bis ich constante und unzweideutige Resultate erhielt, habe ich ausführlich mitgetheilt. Was nun jene Behauptung betrifft, so begreife ich nicht, wie ich in dem Falle so regelmäfsige Resultate erhielt, da doch, wie Hr. Henrici selbst sagt, stets die untere Platte zuerst hätte mit der Salzlösung in Berührung kommen müssen und ich Salze der verschiedensten Art anwandte. Zudem habe ich in den meisten Fällen eine Ablenkung der Magnetnadel beobachtet, welche derjenigen entgegengesetzt war, die durch

Contact der gebildeten Salzlösung mit der untern Elektrode hervorgerufen wurde. Ferner habe ich mitgetheilt, dafs eine Ausschaltung der Lösungszelle sofort eine Aenderung in der Stellung der Magnetnadel hervorrief, dafs ich durch Einschalten derselben vorhandene Ströme umgekehrt und durch Ausschalten wiederhergestellt habe.

Alles dieses scheint Hr. Henrici übersehen zu haben, denn ich wüfste nicht, welches Verhalten der Elektroden diese Beobachtungen erklären könnte.

Schliefslich giebt Hr. Henrici wieder einen Versuch an, bei dem er gar nichts beobachtet habe. Ich mufs gestehen nach den Erfahrungen, welche ich bei jenen Versuchen gemacht, würde mich das auch sehr wundern. Ich habe bei meinem empfindlichern Galvanometer von 4000 Windungen und astatischem Nadelpaar kaum eine Bewegung der Nadel gesehen, wenn ich die ganze Membran meines Apparates mit Salz bestreute; dafs Hr. Henrici bei seinem Versuche daher auch nichts sehen konnte, versteht sich wohl von selbst. Ich habe stets einen Multiplicator von 20000 Windungen benutzt; auf ihn beziehen sich alle Angaben, und mit ihm habe ich stets meinen Apparat geprüft, ehe ich einen Versuch anstellte.

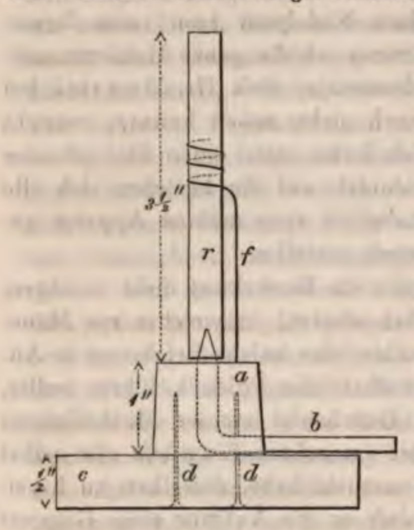
Schliefslich kann ich mir die Bemerkung nicht versagen, dafs mir diefs nicht die Art scheint, in welcher ein Mann, der gewifs mit vollem Rechte eine solche Erfahrung in Anspruch nimmt, eine wissenschaftliche Polemik führen sollte. Eine nur ganz flüchtige Durchsicht meiner Mittheilungen zeigt, dafs ich mir die hier gemachten Einwürfe alle selbst gemacht, und wie ich es versucht habe, dieselben zu beseitigen. Ich sollte meinen, dafs es die Aufgabe eines Gegners gewesen sey, den Nachweis zu liefern, dafs jenes nicht gelungen, nicht aber sie aufzustellen, als hätte ich dieselben ganz aufser Acht gelassen, und auf jedenfalls einseitige theoretische Ansichten gestützt, die Unmöglichkeit meiner Erklärung der beobachteten Erscheinungen zu behaupten. Wäre jener Nachweis geliefert, ich würde gewifs der erste seyn,

der seine ursprünglichen Ansichten aufgäbe, eingedenk dessen, dafs wir alle, jeder nach seinen Mitteln, den gleichen Zweck, die Förderung der Wissenschaft im Auge haben.

Marburg, den 25. October 1860.

XI. *Beschreibung eines leicht aus Glasröhren zu construirenden Bunsen'schen Brenners; von Herrmann Vogel.*

Die kleine Vorrichtung ist nebenstehend in halber natürlicher Gröfse abgebildet.



In einen durchbohrten Kork *a* wird das zu einer Spitze ausgezogene gebogene Glasröhrchen *b* eingesetzt und der Kork alsdann auf das Brettchen *c* mit Hülfe zweier Nägel *dd*, die vorher von unten in das Brettchen getrieben worden sind, aufgesteckt. In den Kork steckt man den oben schraubenförmig gewundenen Draht *f*, welcher das Brennerrohr *r* von 3 bis 4 Zoll lichter Weite festhält. Die Gröfse der Flamme regulirt man durch Erweiterung der Spitze von *b*, den Luftzutritt und damit die Leuchtkraft durch Auf- und Niederschieben des Rohrs *r* innerhalb der Windungen von *f*. Der Raum zwischen dem Kork *a* und dem Rohr *r* darf nicht allzu grofs seyn, sonst schlägt die Flamme leicht zurück.

Einen in der Art construirten Brenner benutze ich seit drei Monaten bei allen meinen chemischen Arbeiten mit demselben Erfolge, wie einen Bunsen'schen Brenner von Metall. Er zeigt mit diesem verglichen sogar einige Vorzüge. Er wird bei längerem Gebrauche nicht heifs, die Flamme schlägt bei richtiger Construction des Apparats sehr selten zurück; er kann von jedem Chemiker leicht selbst hergestellt werden. Korke und Glasröhren finden sich ja in jedem Laboratorium; ebenso leicht ist die Reparatur, wenn irgend ein Theil unbrauchbar werden sollte; der Preis des ganzen Apparats beträgt ungefähr 1 Sgr., während ein gewöhnlicher Metallbrenner 1 Thaler kostet. Um einen Brenner mit mehreren Flammen zu machen, nimmt man ein kurzes weites Glasrohr, setzt in das eine Ende einen Kork mit drei oder mehreren Glasspitzen, in das andere Ende einen Kork mit einem gebogenen Rohre (ähnlich *b*), befestigt die ganze Vorrichtung, wie oben angegeben, auf einem Brettchen und stellt über jede Spitze ein Brennerrohr.

XII. *Das Aëroskop; von F. L. von Gallois.*

In dem zweiten Junihefte (1860) des Dingler'schen Journales wird aus den *Comptes rendus* ein Instrument des Hrn. Pouchet besprochen, mit dessen Hülfe man in einem kleinen Raume alle in einem bestimmten Volumen atmosphärischer Luft enthaltenen unsichtbaren Körperchen zu concentriren vermag.

Bevor mir der fragliche Artikel vor Augen kam, war ich schon längere Zeit mit der Construction eines Apparates zu *ähnlichem* Zwecke beschäftigt. Ich wollte nämlich bestimmte Quantitäten solcher atmosphärischen Luft, von der man annehmen kann, dafs sie in ihrer Zusammensetzung

bedeutend von der normalen Mischung abwiche, durch Zuhülfenahme gewisser Reagentien analysiren. Die Arbeit des Hrn. Pouchet bestimmt mich nun meine Construction hier anzugeben; sie ist dem Principe nach gleich mit der des genannten Herrn, in der Form jedoch verschieden. Nach Kenntnifsnahme des Pouchet'schen Apparates habe ich den meinigen in einer Kleinigkeit etwas umgeändert und ich glaube, dafs er jetzt in dieser Form seinem Zwecke entsprechen wird.

Ein Glascylinder von beliebiger Höhe und Weite (Taf. VII Fig. 6 *a*) mit gleichmäfsig abgeschliffenem Rande ist an seiner Basis mit einem eingeschliffenen Hahn (*h*) versehen. Zur Verschliefsung des Cylinders dient eine Glasplatte von Spiegelglas (*b*) von etwas gröfserem Durchmesser als der Cylinder; sie ist im Centrum durchbohrt und ein kleiner Glastrichter in die Oeffnung luftdicht eingeschliffen. An der unteren Seite der Platte und die Spitze des Trichters im Mittelpunkt haltend, ist eine etwa 12^{mm} weite und 25^{mm} lange Glasröhre angekittet (*d*). In dieselbe pafst der Träger (*g*) des zur Ansammlung der atmosphärischen Körperchens bestimmten Glasplättchens (*ee*) hinein, er kann aus einem dünnen Glasstabe bestehen, welcher, wie die Figur zeigt durch einen mit senkrechten Rinnen zur Durchlassung der Luft versehenen Pfropf (*ff*) aus einer weichen Masse (z. B. Hollundermark oder auch Baumwolle) gesteckt ist. An der oberen Spitze des Glasstabes wird zum Festhalten des Objectplättchens ein wenig Wachs angewendet.

Die Dimensionen des von mir im Gebrauche stehenden Apparates sind:

Höhe des Cylinders	= 225^{mm}
Durchmesser	= 90
Durchmesser der Glasplatte	= 110
Oberer Durchmesser des Trichters, zum Einlassen der atmosphärischen Luft	= 10
Ausgangs-Oeffnung	= 0,1

Die übrigen Verhältnisse verstehen sich von selbst. Bei

der Anwendung des Apparates wird der Cylinder bis zur Höhe des Objectträgers mit Wasser gefüllt, der Rand mit etwas Fett bestrichen und nachdem der Träger mit dem Glasplättchen auf die entsprechende Entfernung eingeschoben ist [1]), die Glasplatte durch die Drehung luftdicht aufgesetzt und der Hahn geöffnet.

Ich habe die Bemerkung gemacht, dafs bei meiner Construction ein Bestreichen des Objectträgers mit einer klebrigen Substanz, um das Haften der Körperchen zu bewirken, wie Hr. Pouchet angiebt, unnöthig ist. Ein Anhauchen des Plättchens vor dem Hineinbringen in den Apparat ist hinreichend, um alle sich ansammelnden Gegenstände fest haften zu machen, so zwar, dafs man oft zur Reinigung des Plättchens das Messer zu Hülfe nehmen mufs.

Hat man den Apparat bei Fällen in Wirksamkeit zu setzen, wo das Mikroskop nicht zur Hand oder wo überhaupt eine allsogleiche mikroskopische Untersuchung unzulässig ist, so mufs man sich durch Conservirung der Objectplättchen helfen. Zu diesem Zwecke werden dieselben auf der der Trichterspitze zuzukehrenden Seite mit Terpentin (Canadabalsam) bestrichen und dann getrocknet. Nach der Verdunstung bleibt immer noch so viel klebende Substanz, um jedes Körperchen fest halten zu können; man kann auf diese Art sicher seyn, dafs bei einiger Behutsamkeit nichts von den gesammelten Gegenständen verloren geht.

Zur Aufbewahrung dient ein Kästchen, dessen Boden mit Wachs belegt ist.

Fig. 7 Taf. VII zeigt die andere (*ursprüngliche*) Anordnung, um auf ein bestimmtes Quantum atmosphärischer Luft ein beliebiges Reagens einwirken zu lassen; hier ist die Spitze des Trichters (*c*) verlängert und mündet in eine kleine, die Flüssigkeit enthaltende Eprouvette (*e*). Diese

1) Pouchet giebt die Entfernung von einem Millimeter an, sie richtet sich jedoch nach der Masse der in der Luft befindlichen Körperchen; sind deren viele, mufs auch die Entfernung der Trichterspitze vom Plättchen *gröfser seyn* und umgekehrt. G.

Construction kann bei gehöriger Anwendung in Krankensälen z. B. oder auch bei Epidemien etc. uns zu einer genaueren Kenntnifs der atmosphärischen Luft verhelfen, besonders wenn durch häufige wissenschaftliche Beobachtungen ein systematischer Gang angebahnt ist.

In Folge der von mir bis jetzt angestellten Versuche mit dem Aëroskop mufs ich mich vollkommen der Ansicht des Hrn. F. Pouchet anschliefsen, dafs die zahlreichen Keimstäubchen, die in der Atmosphäre als vorhanden angenommen wurden, gar nicht bestehen und dafs Keime, Sporen u. dgl. nur durch das Zusammentreffen der verschiedensten günstigen Umstände in der Atmosphäre häufiger angetroffen werden. Die beiden Hauptfactoren zur Verbreitung der atmosphärischen Körperchen mögen wohl trockene Luft und besonders die Einwirkung des Sonnenlichtes seyn.

Die in meinem Arbeitszimmer angestellten mikroskopischen Beobachtungen haben mir allerdings schon des öfteren Sporen von der an der Wand hängenden Kryptogamen-Sammlung sehen lassen; jedoch stand die Menge der zeitigen Samen mit der Quantität der Luft im Zimmer gegenüber der Natur in keinem Verhältnifs.

Kremsmünster im September 1860.

XIII. *Ueber speudoskopische Wahrnehmungen; von Dr. Mohr.*

In der S. 237 dieses Bandes der Annalen von Hrn. Dr. Sinsteden gegebenen Notiz sind zwei verschiedene Phänomene zusammengebracht, die zwar in einem Zusammenhange stehen, aber doch eine verschiedene Erklärung zulassen, nämlich erstens die Erscheinung, dafs eine von der Seite aus einiger Entfernung gesehene sich bewegende Wind-

mühle leicht so angesehen werden kann, als wenn sich ihre Flügel in entgegengesetzter Richtung drehten, und zweitens die Erscheinung des durch einen Reif jedesmal auf den Zuschauer springenden Affen in der Vorhalle des Japanischen Gartenhauses zu Sanssouci.

Die erste Art der Täuschung beruht wesentlich darauf, dafs man an der sich drehenden Windmühle keine Details erkenne, wodurch sie nach Art einer Silhouette schwarz auf weifsem Hintergrunde erscheint. Es ist alsdann ganz leicht in Gedanken die Bewegung umzukehren, (ein Silhouette ist die äufserste Begränzung einer Figur von einem Punkte aus gesehen; also eine Art von Kegel, dessen Grundfläche nicht rund, sondern die Gestalt der Figur ist). Regelmäfsige Körper geben dieselbe Silhouette von vorn und von hinten gesehen, und unregelmäfsige Körper geben dieselbe Silhouette aus grofser Ferne gesehen. Betrachtet man einen menschlichen Kopf von der Seite, im Profil, so ist er ein regelmäfsiger Körper, weil die vordere und hintere Seite des Kopfes sich gleich sind. Beide Sihouetten sind sich gleich. Betrachtet man einen menschlichen Kopf von vorne, *en face*, so ist er ein unregelmäfsiger Körper, weil Gesicht und Hinterkopf verschieden sind. Nimmt man eine Silhouette eines *en face* gesehenen Kopfes aus grofser Nähe, so wird sie eine ganz andere seyn, als aus gleicher Entfernung vom Hinterkopf aus genommen. Es würde z. B. ein über das Gesicht hervorragender Schnauzbart von hinten mehr verdeckt werden, als von vorne, und die Ohrmuscheln würden von hinten mehr hervorzuragen scheinen, als von vorne. Aus diesem Grunde kann man die Bewegung einer Windmühle auch umkehren, wenn man sie nicht von der Seite, sondern aus der Verlängerung des Wellbaumes betrachtet. Sieht man aus der Ferne eine sich drehende Windmühle von der Schattenseite aus und senkrecht auf die Radfläche, so erscheint sie wie eine Silhouette schwarz auf weifsem Himmelsgrunde. Es hängt natürlich jetzt die Bewegung des Rades von dem Umstande ab, ob der Thurm der Windmühle zwischen dem Zuschauer und dem Rade,

oder hinter dem Rade steht, und, da man diefs vorausgesetztermafsen nicht erkennen kann, so weifs man auch nicht wie das Rad sich in Bezug auf die Mühle dreht. Man kann alsdann die Bewegung der Flügel willkürlich umdrehen, je nachdem man sich den einen oder den anderen Fall denkt. Nähert man sich und erkennt den Thurm, so hört die Täuschung auf, indem man nun entweder die Flügel den Thurm, oder umgekehrt, bedecken sieht. Mit andern Worten, die Silhouette wird zu einem Bilde. Zu dieser Erscheinung ist aber gar keine Bewegung nöthig. Ich habe mir oft in Berlin das Vergnügen gemacht, das Viergespann auf dem Brandenburger Thor in Gedanken umzukehren. Kommt man an einem trüben Tage von den Linden her nach dem Brandenburger Thor, so erscheint die Quadriga als eine Silhouette schwarz auf weifsem Grunde. Aus ansehnlicher Entfernung sind die vordere und hintere Silhouette ganz gleich; man kann sich also denken, die Pferde sprängen nach dem Thiergarten zu, und man hat sogleich den lebhaftesten Eindruck, als stände die Quadriga so, wie sie vor ihrer Heimkehr von Paris gestanden hat. Was man in Wirklichkeit nicht mehr sehen kann, läfst sich geistig reproduciren. Nähert man sich dem Thore von der Stadt aus, so scheinen die Pferde, wenn man das Bild geistig umkehrt, immer mehr in die Luft zu steigen, und wenn man endlich nahe am Thore steht, etwa an der Wache, so scheinen die Pferde auf den Hinterbeinen zu stehen und senkrecht in die Luft zu steigen. Auch diefs erklärt sich leicht. Wenn man nahe am Thor steht und die Figur umkehrt, so würden die Köpfe der Pferde, wenn diese horizontal liefen, von dem Mauerrande des Thores bedeckt werden. Da sie aber nicht bedeckt werden können, weil sie in Wirklichkeit am inneren Rande des Thores stehen, so macht man unbewufst den Schlufs, dafs die Köpfe so hoch aufgerichtet wären, dafs sie von der Gesimskante nicht verdeckt werden können; umgekehrt werden die Hinterkörper der Pferde, welche in Wirklichkeit nach dem Thiergarten gerichtet sind, von der Gesimskante wirklich bedeckt, und

man macht unwillkürlich den Schlufs, dafs sie so niedrig liegen, dafs sie von der inneren Gesimskante bedeckt würden. Beide Schlüsse zusammen lassen die Pferde als auf dem Hintertheile sitzend mit dem Kopf senkrecht in die Höhe steigend erscheinen. Die Figur der Victoria läfst sich viel leichter als die Pferde umkehren, weil ihre horizontale Ausdehnung weit geringer ist, die hintere und vordere Silhouette also in gröfserer Nähe noch gleich erscheinen müssen.

Es gelingt übrigens nur unter ganz günstigen Bedingungen, nämlich, dafs die Silhouette vollkommen sey und keine Details zu erkennen sind, die Umkehrung in der Nähe des Thores vorzunehmen. Ein scharfes Auge hat mehr Schwierigkeit die Erscheinung zu sehen, als ein etwas minder scharfes, denn das erste sieht Details, also ein Bild, wo ein minder scharfes nur eine Silhouette sieht.

Wir kommen nun zu dem zweiten Phänomene, des eines auf die schauende Person zuspringenden Affens. Wenn ein Thier gerade auf eine Person springt, so erscheint dieser der vordere Theil des Thieres symmetrisch, d. h. die Nase in der Mitte des Gesichtes, beide Ohren gleich projicirt, beide Füfse gleich weit von der Mittellinie abstehend. Spränge das Thier unter einem Winkel oder seitlich auf den Zuschauer, so würde sie die Nase verschoben, ein Ohr verdeckt, die Beine gekrümmt, und eine Längen-Seite des Körpers sichtbar werden sehen müssen. Da aber diese Theile nicht gemalt sind, also auch nicht erscheinen können, so mufs das Thier an jeder Stelle auf die Person zuzuspringen scheinen. Ein noch schlagenderes Beispiel einer solchen Erscheinung befindet sich in der Gemäldesammlung des städtischen Museums zu Cöln. Ein Schütze zielt mit einem Stutzen auf jede Person, wo sie auch stehe. Wenn ein Schütze nach dem Auge einer Person zielt, so sieht die letztere nur den obersten ringförmigen Rand der Büchse vollkommen rund; sie würde in dem Lauf die Kugel selbst sehen, wenn sie erhellt wäre; dagegen mufs der Lauf der Büchse vollkommen in dieser Projection verschwinden. Wenn da-

gegen das Ziel nur um einen Zoll vom Ohre des Zuschauers vorbeiginge, so würde eine Seite des Büchsenlaufes diesem sichtbar werden. Da aber kein Theil des Laufes im Bilde gemalt ist, so mufs immer das Urtheil dahin gehen, dafs der Schütze auf die Zuschauer selbst ziele. Wenn man bei diesem Bilde seitlich den Kopf fest an die Wand legt, so sieht man immer die Büchse auf sich gerichtet. Eine Umkehrung ist bei diesem Bilde nicht möglich, weil man das Gesicht des Schützen, und die Büchse vor dem Gesicht sieht, und insofern ist die Erklärung verschieden von der Erklärung der Umkehr einer Silhouette; dagegen werden in beiden Fällen geistige Operationen gemacht, und diefs ist das Gemeinschaftliche

XIV. *Ueber das Lithion als wesentliche Bedingung zur Fruchtbildung der Gerstenpflanze; vom Fürsten Salm-Horstmar.*

Nach vielen vergeblichen Versuchen die Bedingung der *Fruchtbildung* der Gerstenpflanze zu finden, ist es mir endlich in diesem Sommer gelungen durch den Einfall, das *Lithion* anzuwenden.

Ich gebe hier die Beschreibung dieses Versuches. Der Boden, in welchem die Pflanze wuchs, war Bergkrystall aus Schlesien. Es wurden dazu völlig *klare*, weifse Stücke ausgewählt. Nachdem sie gröblich zerkleint waren, wurde das feinste Pulver durch Schlämmen entfernt, der Rest mit Salzsäure digerirt, auf das sorgfältigste gewaschen und im Platintiegel geglüht.

Hiervon wurden 65 Grm. genommen und mit folgenden Zusätzen, die möglichst chemisch rein dargestellt waren, gemischt:

0,02 Grm. schwefelsauren Kalk
0,03 » geglühten *drittel*-phosphorsauren Kalk
0,001 » drittel-phosphorsaure Talkerde
0,04 » basisch phosphorsaures Eisenoxyd (*geglühtes*)
0,05 » kohlensauren Kalk
0,02 » kohlensaure Talkerde
0,001 » kohlensaures Manganoxydul
0,001 » künstlicher *reiner* Chlorfluor-*Apatit* [1])
0,0001 » Fluorcalcium
0,0001 » schwefelsaurer Baryt.

Diese Zusätze wurden innig zusammen zerrieben, dann mit der Quarzmasse durchgemengt und nun mit folgender Auflösung durchfeuchtet. In 15 Grm. Wasser wurden gelöst

0,02 Grm. salpetersaures Kali
0,003 » salpetersaures Natron
$\frac{1}{100}$ Milligrammen salpetersaures *Lithion*
$\frac{1}{2}$ Milligrm. Chlornatrium
$\frac{2}{10}$ Milligrm. Chlorkalium
1 Tropfen von 20 Grm. Wasser, worin 1 Milligramm schwefelsaures Kupfer gelöst
1 Tropfen von 20 Grm. Wasser, worin 1 Milligrm. kohlensaures Blei gelöst
1 Tropfen von 43 Grm. Wasser, worin 1 Milligrm. schwefelsaures Blei gelöst
1 Tropfen von 20 Grm. Wasser, worin 1 Milligrm. kohlensaurer Baryt gelöst war.

Die also hiermit durchfeuchtete Masse wurde in ein cylinderförmiges Töpfchen von filtrirtem weifsem Wachs gefüllt, dessen Wandungen und Boden ganz dicht waren, und nun der Rest der Auflösung darübergegossen, nachdem die Quarzmasse ziemlich fest eingedrückt war; dann wurden *drei* gewaschene Körner von *Sommergerste* so eingesteckt, dafs

1) Dieser Apatit war in *kleinen Krystallen* erhalten nach dem Verfahren von Forchhammer, durch Schmelzen von reinem Chlornatrium mit 5 Centigrm. drittel-phosphorsaurem Kalk und 2 Milligrammen Fluorcalcium im Platintiegel.

die *Spitze* jedes Korns noch aus der Masse hervorstand, darauf noch drei Grm. Wasser darüber getröpfelt. Nachdem die Körner den *Blattkeim* zeigten, wurden zwei Körner fortgenommen, weil nur eine Pflanze wachsen sollte. Die Pflanze wuchs nun gut und als das *dritte* Blatt sich entwickelte, wurde noch zugesetzt:

$\frac{1}{100}$ Milligrm. Fluorkalium in 3 Grm. Wasser gelöst.

Als sich das vierte Blatt anfing zu zeigen, wurde die Pflanze begossen mit 3 Grm. von 25 Grm. Wasser, in welchem gelöst waren

$\frac{1}{100}$ Milligrm. Fluorkalium,
$\frac{1}{100}$ Milligrm. salpetersaures Lithion,
$\frac{3}{10}$ Milligrm. Chlornatrium
$\frac{2}{10}$ Milligrm. Chlorkalium.

Das *vierte* Blatt blieb fadenförmig und wollte sich nicht entfalten, obleich die drei ersten Blätter dunkelgrün und gut entwickelt waren. Es erfolgte nun ein Stillstand im Wuchs der Pflanze, der 14 Tage dauerte und als sich nun das fünfte Blatt zeigte, war das erste und das zweite Blatt im Absterben und das fadenförmige vierte Blatt ganz abgestorben. Von nun an trieb der Halm regelmäfsig fort, brachte eine Aehre mit Grannen und *Frucht*, nämlich *zwei* vollständige Körner.

Der Standort dieser Pflanze war hinter dem Fenster eines nicht bewohnten Zimmers, welches die Mittagsonne hat.

Da ich nun schon sehr viele Versuche mit dieser Pflanze in Quarz angestellt habe, mit den elf gewöhnlichen Zusätzen, nämlich mit schwefelsaurem und drittel-phosphorsaurem Kalk, kohlensaurer Talkerde, drittel-phosphorsaurer Talkerde, kohlensaurem Mangan, drittel-phosphorsaurem Eisenoxyd, salpetersaurem Kali und Natron, Chlorkalium, Chlornatrium und Fluorcalcium, *ohne* Frucht zu erhalten, auch dann *nicht*, als ich noch Chlorfluor-Apatit und die oben genannten Minima der Salze von Baryum, Kupfer und Blei hinzufügte, und *nur erst Frucht* erhielt bei Zusatz von Fluorkalium und salpetersaurem Lithion, so schliefse ich daraus, dafs *Lithion* wenigstens *ein* zur Fruchtbildung

der Gerste nothwendiger Stoff seyn mufs, und nun ist es leicht auszumitteln, ob Fluorkalium, Kupfer, Blei und Baryt auch noch eine Rolle dabei spielen.

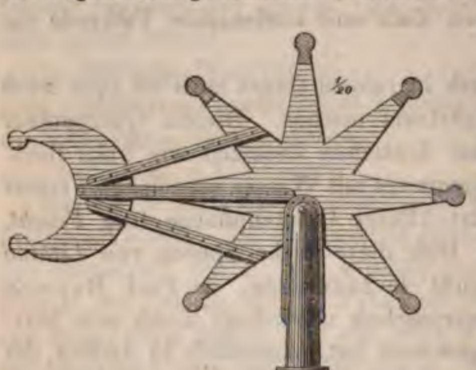
Zum Beweise, dafs die Gerste sehr reichlich Frucht trägt im Zimmer, mufs ich noch anführen, dafs ich sehr viele Versuche mit Gerste in Bachsand gemacht, der zuvor mit Schwefelsäure gekocht, gewaschen und wieder geglüht worden, und dafs das Resultat *immer* eine reichliche Fruchtbildung war, wenn ich nur Salpeter, schwefelsauren Kalk, drittel-phosphorsauren Kalk und kohlensaure Talkerde zugesetzt hatte.

Auf einen Versuch in reinem *Quarz* mufs ich aber noch ganz besonders aufmerksam machen. Diesem Quarzpulver wurde nämlich, *aufser* denselben Zusätzen wie beim Bachsand, noch *zwei Decigrammen* mit Wasser ausgelaugter reiner *Buchenasche* zugesetzt. Diese Gerstenpflanze trug *Frucht,* aber nur *ein* Korn. Dafs diese Asche Spuren von *Lithion* enthielt, ist wohl nicht zu bezweifeln, da Prof. Bunsen das Lithion in Pflanzenaschen neuerdings durch sein herrliches Reagens nachgewiesen hat, namentlich in Aschen der Cerealien. Es scheint daher dieser Versuch mit den zwei Decigrammen Buchenasche, *dafür* zu sprechen, dafs *nicht* das Fluorkalium, was noch Niemand in dieser Asche gefunden hat, sondern eine kleine Spur von Lithion auch hier ein wesentliches Agens zur Fruchtbildung war.

Den 27. August 1860.

XV. *Notiz zur Lehre vom Blitze;* *von Dr. J. Frick.*

Vor Kurzem wurde der Stern, welcher auf der Spitze des Freiburger Münsters als Windfahne dient, der Reparatur wegen herabgenommen. Nebenstehende Figur zeigt denselben in $\frac{1}{20}$ der natürlichen Gröfse.



Er besteht aus Kupferblech von $1\frac{1}{2}^{mm}$ Dicke und auf fünf der Endscheiben an den Strahlen sind von beiden Seiten Verdoppelungen aufgenietet, so dafs das Kupfer hier 4^{mm} dick ist. Die letzte Reparatur wurde 1716 vorgenommen; worin sie aufser der Vergoldung bestand, ist nicht zu ermitteln. Diese Endscheiben nun sind vielfach angeschmolzen und zeigen zahlreiche kleine Kreisausschnitte, deren gröfster am obersten Strahl auf 22^{mm} Breite 9^{mm} Tiefe hat. Das geschmolzene Metall wurde, wie es scheint, in Kügelchen herumgeschleudert und es ist wahrscheinlich, dafs diese Kügelchen die Fläche des Sterns wiedergetroffen haben; wenigstens sieht derselbe aus, wie wenn er von einem Schrotschusse getroffen wäre, indem auf kleinen Stellen die Vergoldung fehlt und an einigen dieser Stellen sich auch eine kleine Vertiefung zeigt, ja einige der Kügelchen sich eingeschmolzen haben und fest anhaften.

Der Dorn, an welchem sich dieser Stern auf einer Spitze dreht, steckt in einem metallenen vergoldeten Knopfe und an dem Stiefel, womit dieser Knopf auf dem letzten

Steine steckt, ist seit 1842 ein Blitzableiter befesigt; er besteht aus einem Kupferseil.

Freiburg im October 1860.

XVI. *Ueber die Regelation: von Michael Faraday.*

(*Proceedings of the Roy. Soc. Vol. X, p.* 430.)

Das Studium des Phänomens, welches man unter dem Worte Wiedergefrieren (*Regelation*) versteht, ist ungemein interessant, nicht allein wegen seiner Beziehung zu den Eiswirkungen in der Natur, wie Tyndall und Andere gezeigt haben, sondern auch, und wie ich glaube, speciell in Rücksicht auf Molecularwirkung.

Zwei Stücke thauenden Eises aneinandergelegt, haften zusammen und werden eins; an der Stelle, wo Flüssigwerdung stattfand, tritt plötzlich Gefrieren ein. Das geschieht in Luft, sogut wie in Wasser und im Vacuo. Es geschieht an jedem Punkt, wo die beiden Eisstücke einander berühren, allein nicht mit Eis unter dem Frostpunkt, d. h. nicht mit trocknem Eis oder so kaltem Eis, daſs es überall im starren Zustand ist.

Drei Ansichten sind über die Natur dieses Phänomens aufgestellt worden. Als ich es 1850 entdeckte, erklärte ich es durch die Annahme, daſs ein Wassertheilchen, welches bei nur einseitiger Berührung von Eis seinen flüssigen Zustand behalten könnte, dieſs nicht mehr im Stande wäre, wenn es an beiden Seiten von Eis berührt würde, sondern daſs es bei gleichbleibender allgemeiner Temperatur erstarrte [1]). Professor Thomson, welcher die Entdeckung machte, daſs Druck den Gefrierpunkt des Wassers ernie-

1) *Researches in Chemistry and Physics*, 8°, *p.* 373 *et* 378.

drigt [1]), leitete das Wiedergefrieren davon ab, dafs zwei Stücke nicht ohne Druck an einander gebracht werden können, und dafs der Druck, wie gering er auch sey, an der Stelle, wo sich die Theilchen berühren, eine Schmelzung verursache, begleitet von einer Schwächung (*relief*) des Drucks und einem Wiedergestarren des Wassers an der Berührungsstelle, wie er es in einer neueren Mittheilung an die Königl. Gesellschaft vollständig auseinandergesetzt hat [2]). Professor Forbes stimmt keiner dieser Ansichten bei, sondern nimmt Person's Idee von der allmählichen Liquefaction des Eises an, und voraussetzend, dafs Eis wesentlich kälter sey als eiskaltes Wasser, d. h. als das mit ihm in Berührung stehende Wasser, folgert er, dafs zwei feuchte Eisstücke das dazwischen befindliche Wasser an der Stelle, wo sie in Contact kommen, gefrieren machen [3]).

Obgleich man glauben möchte, dafs Prof. Thomson in seiner letzten Mittheilung so unbedeutend kleine Druck- und Temperatur-Veränderungen zulasse, dafs sie nicht allein unwahrnehmbar, sondern auch unwirksam seyen, so wendet er sie doch auf alle von ihm beobachteten Fälle an, obgleich sogar einige der von ihm angenommenen Drucke von Capillar-Attraction oder von dem Druck der Atmosphäre allein herrühren. Es schien mir, der Versuch würde sich so anstellen lassen, dafs dadurch die Erforschung dieses schönen Punktes der Molecularphilosophie weiter geführt werden könnte als bisher, selbst bis zur Erschöpfung der Beweiskraft der in einer oder der anderen jener drei Ansichten aufgenommenen Principien, und dafs solchergestalt unsere Kenntnifs ein wenig bestimmter und genauer als bisher gemacht werden könnte.

Um jeden, von Capillar-Attraction oder der Atmosphäre herrührenden Druck der Eisstücke auf einander auszuschlie-

1) Mousson sagt, dafs ein Druck von 13000 Atmosphären den Frostpunkt von 0° auf — 18° C. erniedrige.

2) *Royal Society Proceedings Vol. X, p.* 152.

3) *Proceed. of the Roy. Soc. of Edinb.* 1858. *Apr.* 19. (Ann. Bd. CIX, S. 176.)

ſsen, machte ich den Versuch ganz unter Wasser, und stellte deshalb von dieser Flüssigkeit ein Bad von 32° F. her. Ein Eimer, umgeben von trocknem Flanell, ward in eine Kiste gestellt, eine 10 Zoll hohe und 7 Zoll weite Glasflasche auf einem Dreifuſs in den Eimer gestellt, zerstoſsenes Eis zwischen die Flasche und den Eimer gepackt, die Flasche bis auf einen Zoll von der Mündung mit eiskaltem Wasser gefüllt, eine mit Eis gefüllte Glasschale als Deckel darauf gelegt und das Ganze mit trocknem Flanell umhüllt. Auf diese Weise konnte die Flasche mit ihrem Inhalt eine Woche und länger unverändert auf die Temperatur 32° F. gehalten werden, denn ein kleines Eisstück, das in ihr schwamm, war nach dieser Zeit noch nicht geschmolzen. Um die Vorrichtung in der festen Temperatur zu erhalten, war nichts weiter nöthig als die Eispackung in dem Eimer und die in der Deckelschlüssel von Zeit zu Zeit zu erneuen. Während der ganzen Zeit fand in der Flasche ein sehr langsamer Thauprozeſs statt, wie das aus dem Zustand des in derselben vorhandenen Eisstücks ersichtlich war.

Es wurden Stücke von gutem Wenham-lake-Eis zubereitet; einige waren Klötze (*blocks*) von 3 Zoll im Quadrat und fast einem Zoll dick, andere waren quadratische Prismen, 4 bis 5 Zoll lang. In den Klötzen, nahe an einer Ecke, war mittelst eines heiſsen Drahts ein Loch gemacht, und durch dieses ging eine wollene Schnur und bildete Schleifen, an denen Bleistücke befestigt waren, so schwer, daſs das Eis ganz in dem eiskalten Wasser untertauchte. Jedes Stück ward somit an einem besonderen Ort vor Anker gelegt, und muſste wegen seiner Schwimmkraft (*Buoyancy*) eine stabile Lage annehmen. Die Schnüre waren etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll lang, so daſs ein Eisstück, wenn es seitwärts gedrückt und dann losgelassen wurde, mit bedeutender Kraft in seine stabile Lage emporstieg. Wenn andererseits ein Eisstück um seine Schnur wie um eine verticale Axe gedreht wurde, so strebte die Torsionskraft es in umgekehrter Richtung zurückzudrehen.

Zwei ähnliche Eisklötze wurden unter Wasser gebracht, mit ihren gegenüberstehenden Seiten etwa zwei Zoll auseinander. Mittelst schwacher Holzstäbchen konnten sie, ohne alle Temperaturveränderung im Wasser, in jede beliebige Lage gebracht werden. Brachte man sie nahe aneinander und überliefs sie sich dann, so trennten sie sich und kehrten mit beträchtlicher Kraft in ihre erste Lage zurück. Brachte man sie in den leisesten Contact, so begann das Wiedergefrieren (*Regelation*), die Klötze hafteten zusammen, und blieben haften ungeachtet der Kraft, die sie auseinander zu bringen strebte. Sie blieben so selbst 24 Stunden und länger, bis sie absichtlich getrennt wurden; bei manchen Versuchen schien es, als habe die Adhäsion zugenommen an den Punkten, die sich zuerst berührt hatten; obwohl an anderen Punkten der zusammenliegenden Flächen eine schwache thauende und zerfressende Wirkung stattgefunden hatte. In diesem Falle war, ausgenommen im ersten Moment und dann doch nur in sehr geringem Grade, kein Druck vorhanden, weder aus capillarer, noch sonst einer Ursache. Im Gegentheil war während der ganzen Zeit eine Zugkraft (*tensile force*) von beträchtlicher Gröfse vorhanden, welche die Eisstücke an ihren Adhäsionspunkten zu trennen suchte; überdiefs war, glaube ich, und dieser Glaube wird weiterhin vollkommen bestätigt werden, die Adhäsion eine zunehmende.

Begierig zu wissen, ob irgend etwas vorkomme, was, einer weichen (*soft*) Adhäsion ähnlich, eine langsame Veränderung der Lage, ohne Trennung, während der Wirkung der Zugkraft gestatte, machte ich folgende Einrichtungen. Mittelst Schnüre an ihren untersten Ecken legte ich die Eisstücke stehend im Wasser vor Anker, so dafs eine der Diagonalen der grofsen Flächen vertical war; ehe die Flächen in Contact gebracht wurden, drehte ich jeden Klotz um etwa 45° um eine horizontale Axe in entgegengesetzten Richtungen, so dafs, wenn sie zusammen kamen, sie einen zusammengesetzten Klotz bildeten mit horizontalen oberen Kanten, deren Hälften sich auseinander zu drehen

und von einander zu reifsen suchten. Allein als ich in Löchern, die eigends dazu in den Rändern des Eises gemacht waren, Merkzeichen anbrachte, konnte ich während der 36stündigen Dauer des Versuchs nicht die geringste gegenseitige Bewegung an den Eisklötzen wahrnehmen. Diefs Resultat spricht gegen die Nothwendigkeit eines Drucks oder des Daseyns eines Zustandes, wie der von Weichheit oder verschiebbarem Contact, beim Wiedergefrieren; und doch werde ich zu zeigen im Stande seyn, dafs eine weiche Adhäsion oder ein Aequivalent derselben vorhanden ist, und werde daraus fernere Gründe gegen die Nothwendigkeit eines Drucks beim Wiedergefrieren ziehen.

Nun wurde die Torsionskraft dem Wiedergefrieren entgegengestellt. Es wurden die Eisklötze, nachdem sie getrennt worden, einander im Wasser parallel gestellt, aber $1\frac{1}{2}$ Zoll auseinander. Drehte man sie in entgegengesetzten Richtungen um verticale Axen, und hinderte durch ein Stück Papier zwischen ihnen den gegenseitigen Contact, so trennte die entwickelte Torsion dieselben, so wie man sie losliefs. Nahm man aber das Papier fort und brachte die Eisstücke durch eine auch wie schwache Kraft in Contact, so wurden sie eins, bildeten ein starres Stück, obwohl der Zusammenhalt natürlich gering war, da die Adhäsion und Solidification nur an dem Contactpunkte zweier convexen Flächen von kleinem Radius stattfand. Als man dem Eimer eine kleine Bewegung gab oder jedes Eisstück sanft mit einem Hölzchen in Wasser bewegte, war leicht zu sehen, dafs die Eisstücke fest aneinander hafteten; und nach einiger Zeit fand sich auch, dafs hier keine stärkere Tendenz zur Formveränderung da war als in dem früheren Fall. Als nun das Hölzchen zwischen die zusammenhaftenden Eisstücke gesteckt und so bewegt wurde, dafs die Torsionskraft einer der Schleifen d. h. die trennende Kraft verstärkt werden mufste und zwar ungleich in Bezug auf beide Stücke, dann gab die Congelation an den Contactpunkten nach, und die Eisstücke bewegten sich in Bezug auf einander. Allein sie trennten sich nicht; das vom Hölzchen ungehal-

tene Stück bewegte sich nicht durch die Torsion seiner eignen Schnur, vielmehr begab es sich, wenn das Hölzchen weggenommen ward, in seine frühere Lage und zog das zweite Stück mit sich; die beiden Stücke nahmen ihre erste verknüpfte Form wieder an, obwohl während der ganzen Zeit die Torsion beider Schnüre die Stücke zu trennen strebte.

Wenn man das Hölzchen, nachdem man durch dasselbe die gegenseitige Lage der beiden Eisstücke, ohne Trennung derselben, verändert hatte, eine Sekunde still hielt, so hafteten die Eisstücke in ihrer neuen Lage wiederum steif an einander und erhielten sich darin nach Fortnahme des Hölzchen, obwohl unter einem Zwangszustand, und wenn man, durch einen leichten Schlag auf das Hölzchen, eine hinlängliche Kraft anwandte, um die Rigidität zu zerstören, so ordneten sich die Eisstücke wiederum unter der Torsionskraft ihrer respectiven Schnüre, blieben aber vereint, und, nachdem sie die neue Lage angenommen, wurden sie innerhalb einer Sekunde oder weniger wieder rigid, und blieben unbeugsam vereint wie zuvor.

Beim continuirlichen Bewegen des einen Eisstücks konnte man es beliebig lang durch einen biegsamen Anhaftpunkt mit dem andern verbunden halten, konnte es in verschiedene Winkellagen gegen dasselbe bringen, konnte (durch ein kurzes Ruhighalten) bewirken, dafs es sich in jeder dieser Lagen nach Entfernung der äufseren Kraft bleibend erhielt, konnte es aus dieser Lage in eine neue versetzen, und ihm, innerhalb gewisser Gränzen, nach Belieben und für jede Dauer, entweder einen biegsamen oder rigiden Zusammenhalt mit dem ihn anhaftenden Eisstück geben.

So schliefst denn die Regelation eine biegsame und eine steife Adhäsion der Eistheilchen ein. Der Uebergang zwischen diesen beiden Zuständen tritt ein, wenn keine äufsere Kraft, wie Druck, die Eistheilchen zusammen zu bringen sucht, vielmehr eine Torsionskraft da ist, die sie zu trennen strebt, und, wenn man erwägt, dafs die abgerundeten Flächen in einem blofsen Contactpunkt die biegsame Ad-

häsion ausüben, so mufs man die Kraft, welche sie zu trennen sucht, für sehr grofs halten. Der Act der Regelation kann nicht eher für vollendet angesehen werden, als bis die Vereinigung rigid geworden ist; und deshalb, glaube ich, mufs die Nothwendigkeit eines Drucks ganz ausgeschlossen werden. Keine äufsere Kraft kann (unter den Umständen des Versuchs) übrig bleiben, nach dem der erste rigide Contact gebrochen ist. Alle übrig bleibenden Kräfte suchen die Eisstücke zu trennen. Und doch sind die ersten biegsamen Adhäsionen und alle folgenden rigiden, die man hervorbrachte, eben so viele Effecte von Regelation als die, welche unter dem gröfsten Druck auftreten.

Die Erscheinung der biegsamen Adhäsion unter Spannung sieht sehr nach Klebrigkeit (*sticking*) und Zähigkeit aus, und mir scheint wahrscheinlich, dafs Prof. Forbes darin einen Beweis der Richtigkeit seiner Ansicht erblicken werde. Ich kann jedoch nicht zugeben, dafs die Thatsache eine solche Auslegung vertrage, weil es mir unmöglich erscheint, eine Mischung von Schnee und Wasser stunden- und tagelang zusammen zu halten, ohne dafs nicht die Temperatur der gemischten Masse gleichförmig würde, und diese Gleichförmigkeit wäre tödtlich für die Erklärung.

Meine Idee von der biegsamen und steifen Adhäsion ist folgende. Zwei convexe Eisflächen kommen zusammen. Diejenigen Wassertheilchen, welche der Berührungstelle am nächsten sind und sich darum innerhalb des Wirkungskreises der ihnen zu beiden Seiten liegenden Eistheilchen befinden, erstarren. Wenn dieser Zustand einen Moment andauert, so dafs die durch die Solidification entwickelte Wärme fortgeführt und zerstreut werden kann, so werden mehr Theilchen gestehen, und zuletzt so viele, um eine feste und rigide Vereinigung zu bewirken, die so lange bestehen bleibt, bis eine zur Aufhebung derselben hinlängliche Kraft angewandt wird. Wenn aber die Richtung der angewandten Kraft durch eine thürangelartige Bewegung an dem Berührungspunkt verändert werden kann, so, glaube

ich, wird die Vereinigung der Theilchen an der sich öffnenden Seite des Winkels unterbrochen, während die Theilchen an der sich schliefsenden Seite in den für die Regelation wirksamen Abstand kommen; es erfolgt daselbst also Regelation und die Adhäsion bleibt bestehen, obwohl in einem scheinbar biegsamen Zustand. Die Biegsamkeit scheint mir zu entspringen aus einer Reihe von Zerreifsungen an der einen Seite des Berührungscentrum und aus Adhäsion an der anderen, wobei die Regelation, welche von der Nähe der Eisflächen abhängt, verschoben wird, so wie sich die Stelle der wirksamen Nähe verändert. Dafs die Substanz eine so spröde ist wie das Eis, hat für mich, in Bezug auf die biegsame Adhäsion, keine Schwierigkeit; denn, angenommen der Berührungspunkt bestände nur aus einem einzigen Theilchen, so mufs doch die Winkelbewegung an jenem Punkt ein zweites Theilchen (zur Regelation) in Contact bringen, bevor die Trennung an dem ersteren erfolgen kann. Oder wenn, wie es durch den Hinzutritt der rigiden Adhäsion zu der biegsamen bewiesen zu werden scheint, viele Theilchen auf einmal ins Spiel kommen, so ist es nicht möglich, dafs diese alle durch eine an der einen Seite der Adhäsionsstelle angelegte Kraft aus einander gerissen werden sollten, ehe die Theilchen an der anderen Seite Gelegenheit zur Regelation, und somit zur Unterhaltung der Adhäsion hätten.

Zur Beobachtung dieser Phänomene ist kein sorgfältig vorgerichtetes Gefäfs mit Wasser nothwendig. Der Unterschied zwischen biegsamer und steifer Adhäsion läfst sich sehr gut auch in der Luft beobachten. Zu dem Ende hänge man zwei der erwähnten Eisstäbe horizontal an Fäden auf und ajustire diese so, dafs man ihnen durch Torsion jede verlangte trennende Kraft geben kann. Wenn man die Enden dieser Stäbe zusammen bringt, läfst sich Alles beobachten: die Adhäsion des Eises, die Verschiebbarkeit der Stäbe in jeden Winkel, und das Verbleiben in diesem Winkel vermöge der durch Regelation rigiden Adhäsion. Und wenn auch die biegsame Adhäsion des Eises auf diese

Weise nicht für sich untersucht werden kann, wegen der aus der Wasserschicht auf dem Eise entspringenden Capillar-Attraction, so ist diese doch leicht entfernt, wenn man die Beobachtung wiederholt, nachdem die Stäbe in eine Schüssel mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur getaucht sind, so daſs sie ganz unter der Oberfläche liegen. Alle wichtigen Punkte rücksichtlich der biegsamen und steifen Vereinigung des Eises bei der Regelation lassen sich auf diese Weise leicht untersuchen.

Es versteht sich, daſs zum Beobachten des biegsamen und steifen Vereinigungszustand convexe Contactflächen nothwendig sind, damit der Contact nur an *einem* Punkte stattfinde. Sind mehre Contactstellen vorhanden, so bekommt die vereinigte Masse eine scheinbare Rigidität, obwohl jede dieser Stellen in einem biegsamen und, so zu sagen, adhäsiven Zustand seyn mag. Es hält gar nicht schwer, eine convexe Fläche so einzurichten, daſs sie, gegen nur zwei Punkten an den Seiten einer Vertiefung, ein biegsames Gelenk in *einer* Richtung, und eine steife Befestigung in darauf transversaler Richtung darstellt.

Auf dem ersten Blick möchte es scheinen, als könnte die biegsame Adhäsion des Eises ein Beweggrund seyn, von der weiteren Untersuchung des Druck-Prinzips abzustehen. Wenn ein Druck das Eis veranlaſst zusammen zu frieren, so lieſse sich erwarten, daſs ein Zug die entgegengesetzte Wirkung habe, Liquidität und Trennung an dem biegsamen Gelenk hervorbringe. Dieſs folgt jedoch nicht nothwendig; auch beabsichtige ich nicht, zu betrachten, was bei einer theoretischen Behandlung dieses Falles als stattfindend vorausgesetzt werden könnte. Ich halte die Veränderungen der Temperatur und des Drucks für zu kleinlich (*infinitesimal*), als daſs sie etwas bedeuteten; zur Erläuterung dieses will ich folgenden Versuch beschreiben. Wolle adhärirt bekanntlich an Eis, wie ich glaube, vermöge Regelation. Wollenfäden wurden in destillirtem Wasser gekocht, so daſs sie durch und durch naſs wurden. Dann wurde klares Eis klein gestoſsen und mit Wasser

gemischt, so dafs es eine weiche Masse bildete, und nachdem diese in eine mit Flanell umhüllte Glasflasche gebracht worden, wurde in der Oberfläche eine lineare Vertiefung gemacht, ein kleiner Graben, der mit Wasser gefüllt war. In diesen Graben wurden einige der feuchten Wollenfäden gelegt, welche zu Boden sanken und nur mit dem Gewicht, welches sie im Wasser hatten, auf dem Eise ruhten. Dennoch waren sie nach zwei Stunden am Eise fest gefroren. In einem anderen Falle wurde ein kleiner lockerer Ball von derselben ausgekochten Wolle, etwa einen halben Zoll im Durchmesser, auf ein sauberes Stück Eis gelegt, dieses in eine Glasschale gethan und das Ganze, nach Umhüllung mit Flanell, zwölf Stunden stehen gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit fand sich, dafs ein Thauen begonnen und die Wolle, vermöge der durch sie aus der Luft zu dem Eise geleiteten Wärme, ein Loch in letzterem geschmolzen hatte. Das Loch hatte sich mit Wasser und Wolle gefüllt, allein am Boden waren einige Wollenfasern an das Eis gefroren.

Kommt diese merkwürdige Eigenschaft blofs dem Wasser zu oder allgemein allen Körpern? Was das Wasser betrifft, so scheint sie offenbar einiges Licht zu werfen auf die vereinte physische Action vieler Theile und auf die Natur der Cohäsion in diesem Körper bei Aenderung seines starren und flüssigen Zustands. Ich machte hierüber einige Versuche. Es wurde Wismuth geschmolzen und in der Temperatur gehalten, bei welcher es sowohl starr als flüssig seyn konnte. Dann wurden Wismuthstäbe hineingebracht; allein wenn sie die Temperatur der gemischten Mafse erlangt hatten, konnte keine Adhäsion zwischen ihnen beobachtet werden. Beim Umrühren des Metalls mit Holz, war es leicht, den starren Theil in krystallinische Körnchen zu zerbrechen; allein wenn diese unter der Oberfläche durch Holz zusammen geprefst wurden, war nicht die geringste Tendenz zu der Cohäsion vorhanden, welche Hagel oder Schnee im Wasser zeigt. Dasselbe negative Resultat wurde mit Zinn und Blei erhalten. Geschmolzener Salpeter schien zuweilen Spuren von dieser Cohäsion zu zeigen;

allein im Ganzen bin ich geneigt, die beobachteten Wirkungen davon abzuleiten, dafs die zum Versuch genommenen Stäbe nicht durch und durch die Schmelztemperatur angenommen hatten. Salpeter ist ein Körper, welcher sich, wie das Wasser, beim Erstarren ausdehnt, und es mag einen gewissen Grad dieser besonderen Eigenschaft (des Cohärirens) besitzen.

Eisessig zeigt nicht nur keine Regelation, sondern wirklich das Gegentheil davon. Eine Flasche enthaltend fünf bis sechs Unzen, welche monatelang flüssig geblieben waren, wurde in solche Temperatur gebracht, dafs, als die Flüssigkeit stark mit einem Glasstab umgerührt wurde, sich Krystalle darin zu bilden anfingen; diese nahmen zu an Gröfse und Menge acht bis zehn Stunden lang. Dennoch war nicht die geringste Spur von Adhäsion unter ihnen zu bemerken, selbst wenn sie zusammengedrückt wurden. So wie sie an die Oberfläche kamen, strebte der flüssige Theil sich von den Flächen der Krystalle zurückzuziehen, wie wenn zwischen den flüssigen und starren Theilen eine Abneigung zum Zusammenhaften vorhanden wäre.

Es wurden viele Salze untersucht (ohne viele oder jede Erwartung) und Krystalle von ihnen, in ihren gesättigten Lösungen, bei gewöhnlichen Temperaturen durch Torsionskraft einander entgegengestellt. So wurden versucht: Nitrate von Blei, Kali und Natron; Sulphate von Natron, Magnesia, Kupfer und Zink, Alaun, Borax, Chlorammonium, Kaliumeisencyanür, kohlensaures Natron, essigsaures Blei und weinsaures Kali-Natron; aber alle Resultate waren negativ.

Mein gegenwärtiger Schlufs ist daher: dafs die Eigenschaft dem Wasser speciell zukommt, und dafs meine Ansicht von der physischen Ursache derselben jetzt nicht weniger wahrscheinlich ist als zu Anfang dieser kleinen Untersuchung, sie daher im Werthe unter den drei gegebenen Erklärungen nicht gesunken ist.

Dr. **Tyndall** hat in einem seiner Aufsätze [1]) eine No-

1) *Philosoph. Transact.* 1858, *p.* 228.

tiz von mir: »*Ueber Eis von unregelmäfsiger Schmelzbarkeit*« hinzugefügt, worin der in dieser Hinsicht an verschiedenen Stellen eines und desselben Eisstückes beobachtete Unterschied erklärt wird. Die dort aufgestellte Ansicht ward strenge bestätigt durch die Erscheinungen in der zu Anfange dieses Aufsatzes beschriebenen Flasche mit Wasser von constanter Temperatur, wo ein eingeleiteter Thauprocefs so langsam vorschritt, dafs in sechs bis sieben Tagen nicht ein Kubikzoll Eis geschmolzen ward. Die mehre Tage lang ganz unter Wasser gehaltenen Stücke wurden auf ihrer Oberfläche so angefressen, dafs das Gefüge der Massen hervortrat, sie sich als bestehend erwiesen aus etwa 0,1 Zoll dicken Schichten von gröfserer und geringerer Schmelzbarkeit, — Schichten, die, nach anderer Untersuchung, beim Acte ihrer Bildung scheinen horizontal gelegen zu haben. Diese Schichten hatten keine Beziehung weder zu der Lage der Stücke im Wasser bei meinen Versuchen, noch zur Richtung der Schwerkraft, sondern hatten eine feste Lage in Bezug auf jedes Eisstück.

Späterer Zusatz. Folgende Untersuchungsweise der Regelations-Erscheinungen dürfte willkommen seyn. Man fülle eine grofse Schüssel mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, bereite aus Eis einige flache Kuchen (*cakes*) oder Stäbe von 0,5 bis 1,0 Zoll Dicke, runde die Kanten ab und mache auch die obere Fläche convex, indem man einen warmen Pfannendeckel (*saucepan cover*) mit der Innenseite darüber hält oder auf sonst eine Weise. Wenn man zwei dieser Stücke in Wasser legt, werden sie schwimmen, frei beweglich, jedoch mit dem mittleren Theil ihrer oberen Fläche zum Wasser herausragend. Wenn sich daher die Stücke an ihren Rändern berühren, wird über der Berührungsstelle die Wasserfläche eine Weite von zwei, drei oder vier Zoll haben, und somit ein capillarer Effect ganz vermieden seyn. Legt man eine Platte von reinem trocknem Wachs oder Wallrath auf die Wölbung einer Eisplatte, so wird letztere ganz untergetaucht, und die capillare Tendenz zur Annäherung in eine Trennungskraft

verwandelt seyn. Wenn zwei oder mehre solcher schwimmenden Eisstücke in einem Punkte unter Wasser in Berührung gesetzt werden, so adhäriren sie, erst anscheinend biegsam, darauf rigid. Gruppirt man fünf oder sechs Stücke zur Gestalt eines S und bewegt eins der Endstücke vorsichtig, so bewegen sich alle anderen rigide mit; und wenn die Kraft stark genug ist, um an den Vereinigungsstellen einen Bruch hervorzubringen, so entsteht ein knackendes Geräusch; allein die Stücke adhäriren noch und vereinigen sich nach einem Augenblick wieder rigid. Da die Adhäsion nur in einigen Punkten stattfindet, so darf die Kraft weder eine zu starke noch stofsweise seyn. Ein Stück Papier, eine kleine Feder oder eine Kameelhaar-Bürste, unter Wasser angewandt, habe ich sehr passend für den Zweck gefunden. Wenn ein schwimmendes, keilförmiges Eisstük unter Wasser mit seiner Spitze an die Ecke oder den Rand eines anderen schwimmenden Stückes gebracht wird, so hängt es sich daran wie ein Blutegel; und stöfst man nach einer Weile mit einem Stück Papier auf die Berührungsstelle, um beide zu trennen, so fühlt man einen sehr merklichen Widerstand. Läfst man gleich abgerundete Stücke von Holz oder Glas sich unter Wasser berühren, so zeigt sich nichts der Art, noch irgend etwas was möglicherweise auf Capillarwirkung zurückgeführt werden könnte. Läfst man endlich auf zwei schwimmende Eisstücke trennende Kräfte wirken, z. B. durch angebundene Fäden und zwei leichte, mehr oder weniger in entgegengesetzten Richtungen gezogene Pendel, so kann man an der Geschwindigkeit und Gewalt mit der sich die Stücke trennen, wenn die Adhäsion ganz überwunden ist, erkennen, mit welcher Kraft das Eis an der Regelationsstelle zusammen gehalten wird, sobald der Contact daselbst ein biegsamer oder steifer ist.

XVI. *Nachtrag zu der Abhandlung: „Ueber eine neue Beziehung der Retina etc.“; von F. Zöllner.*

Nach einer mir leider erst jetzt bekannt gewordenen Abhandlung Sir David Brewster's [1]) sind die bei verschiedener Beleuchtung beider Augen auftretenden Färbungen der Doppelbilder eines Streifen weifsen Papiers zuerst von Hrn. Dr. Smith in Forchabers beobachtet worden. Hr. E. Brücke erklärt in seinen »Untersuchungen über subjective Farben« [2]) diese Erscheinung durch das rothe, diffuse Licht, welches durch die *Sclerotica* und *Chorioidea* auf die Retina fällt und diese auf dem beleuchteten Auge relativ unempfindlich macht gegen die rothen Strahlen des durch die Pupille einfallenden Lichtes. — Ich stelle durchaus nicht in Abrede, dafs dieser Umstand das Auftreten der besagten Färbungen begünstigt und namentlich die schnellere Entwickelung derselben bei geschlossenen Lidern erklärt. Ob es aber möglich sey, hierdurch alle die von mir angegebenen Versuche und Beobachtungen bei künstlich erweiterten und willkürlich contrahirten Pupillen, vorzugsweise aber die auffallenden Erscheinungen am Spectrum zu erklären — diefs zu entscheiden, mufs ich bis auf Weiteres einer vorurtheilsfreien Kritik der Physiker und Physiologen überlassen.

Schönweide den 26. November 1860.

1) Pogg. Ann. Bd. XXVII, S. 490. Ueber Schwingungen in der Netzhaut etc.

2) Denkschriften der kaiserl. Akademie d. W. zu Wien, math.-naturw. Klasse Bd. III, 1852, S. 95.

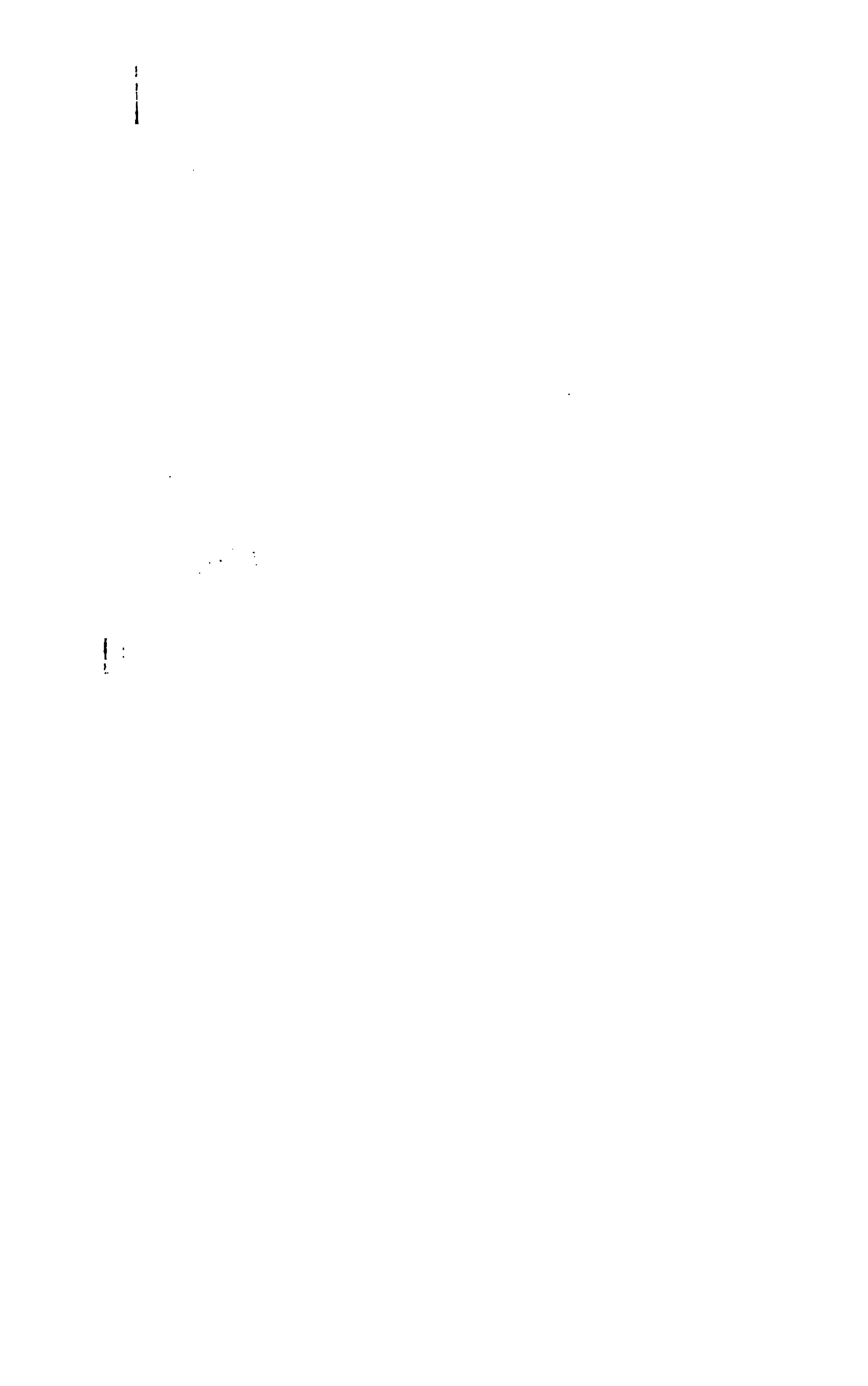
Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstrafse 18.



Namenregister

zum

Jahrgang 1860.

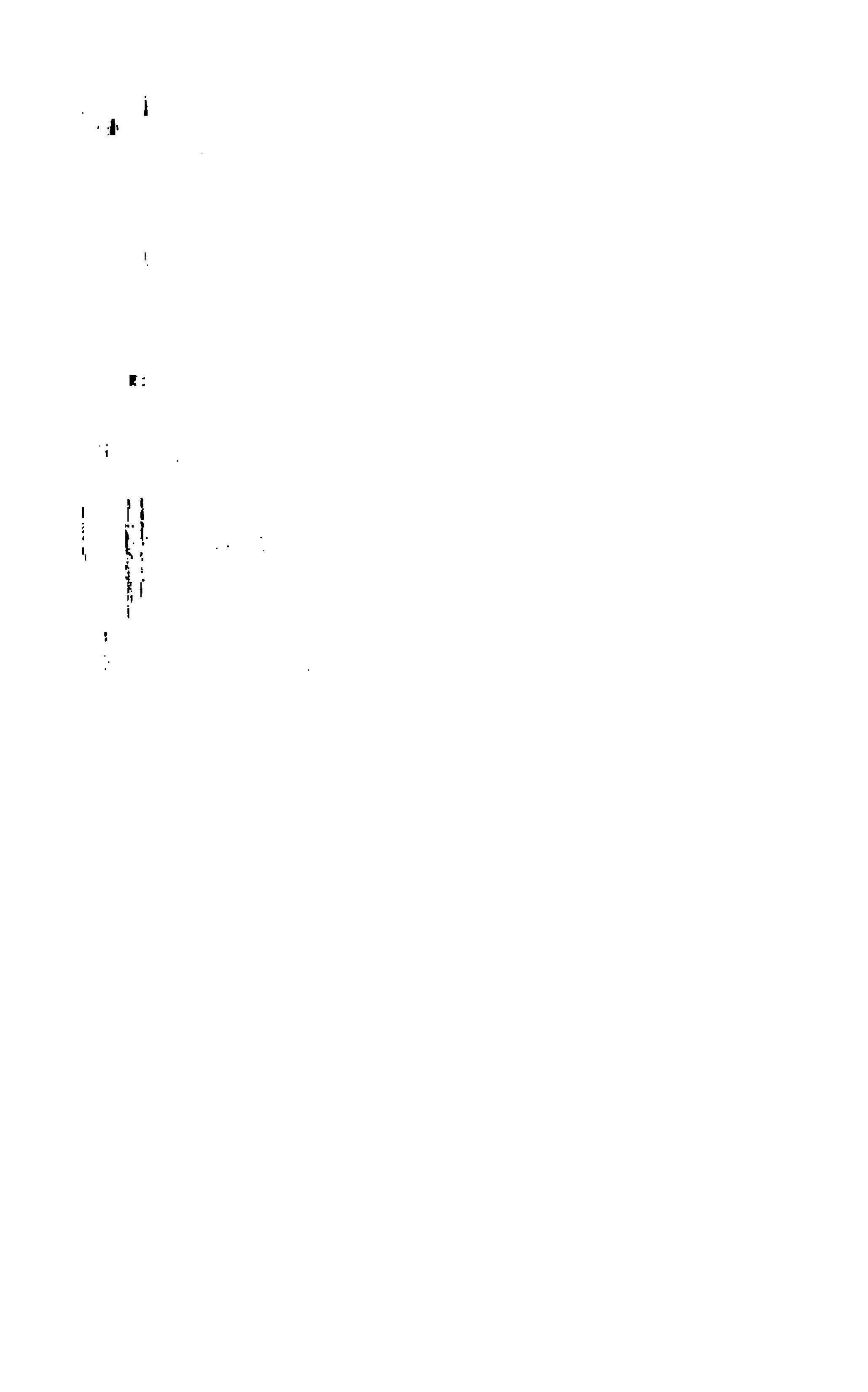


(Die Bände 109, 110, 111 sind durch IX, X, XI bezeichnet.)

T.

V.

W.



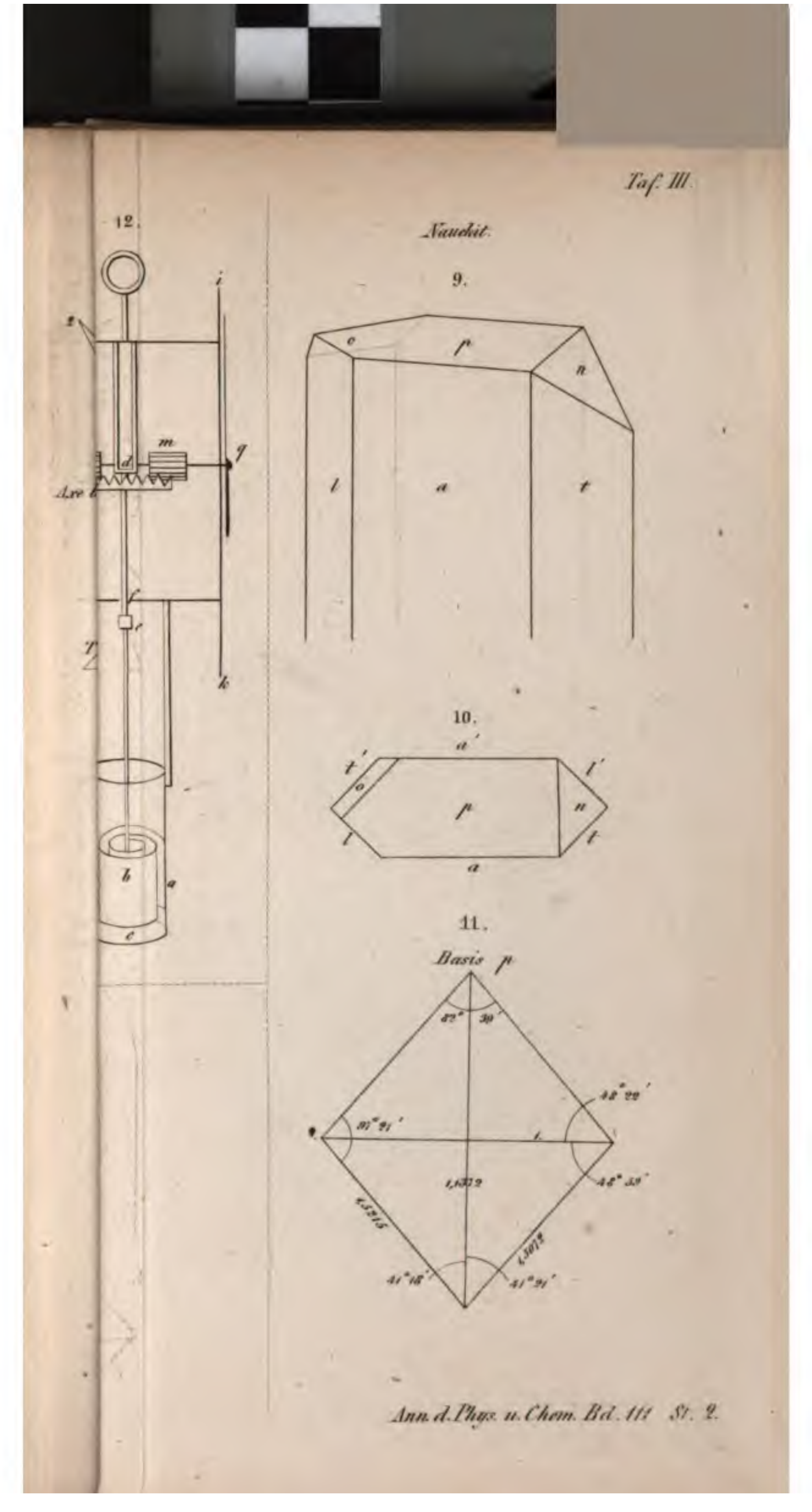
(Die Bände 109, 110, 111 sind durch IX, X, XI bezeichnet.)

P.

Q.

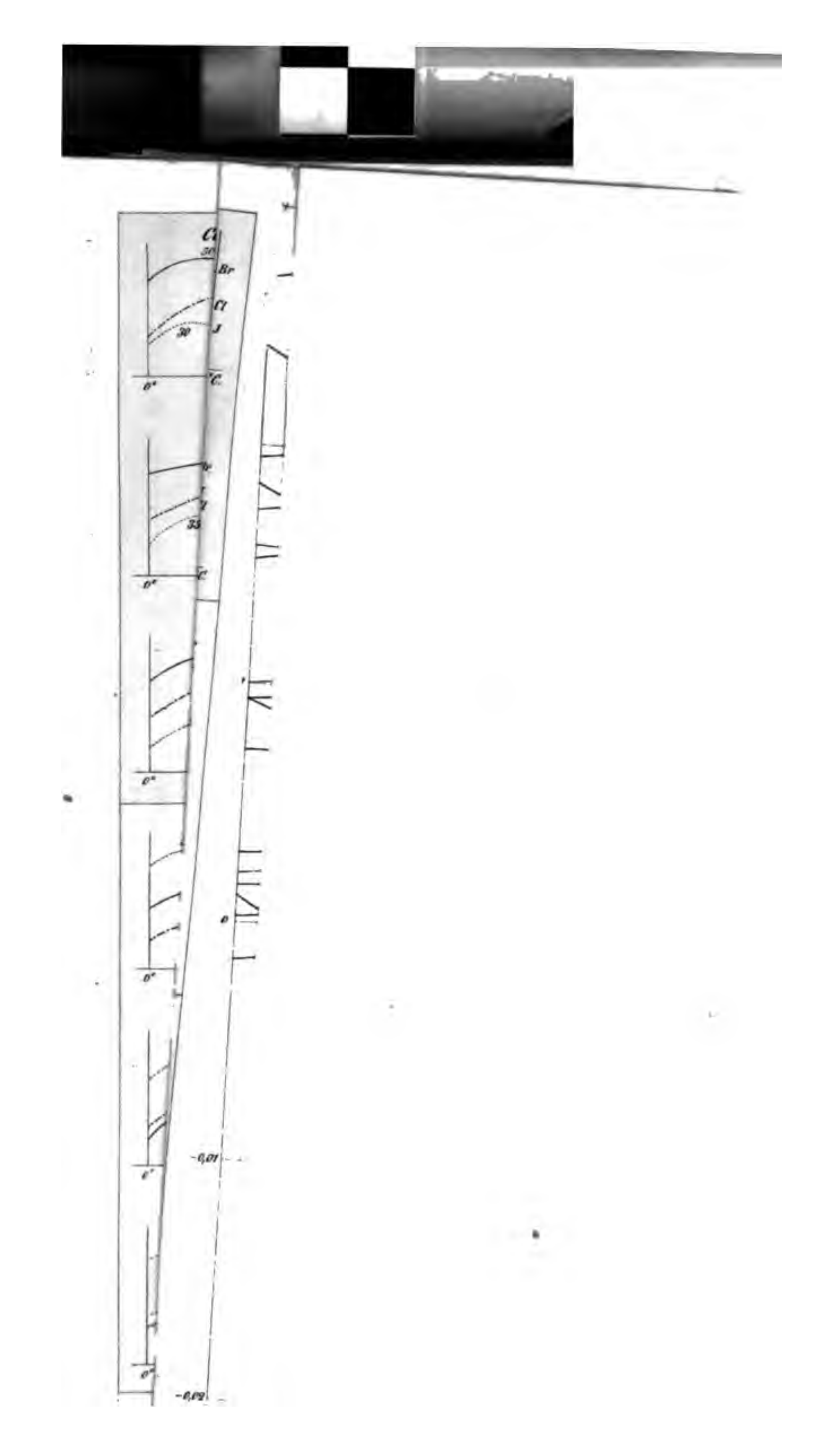
R.

S.



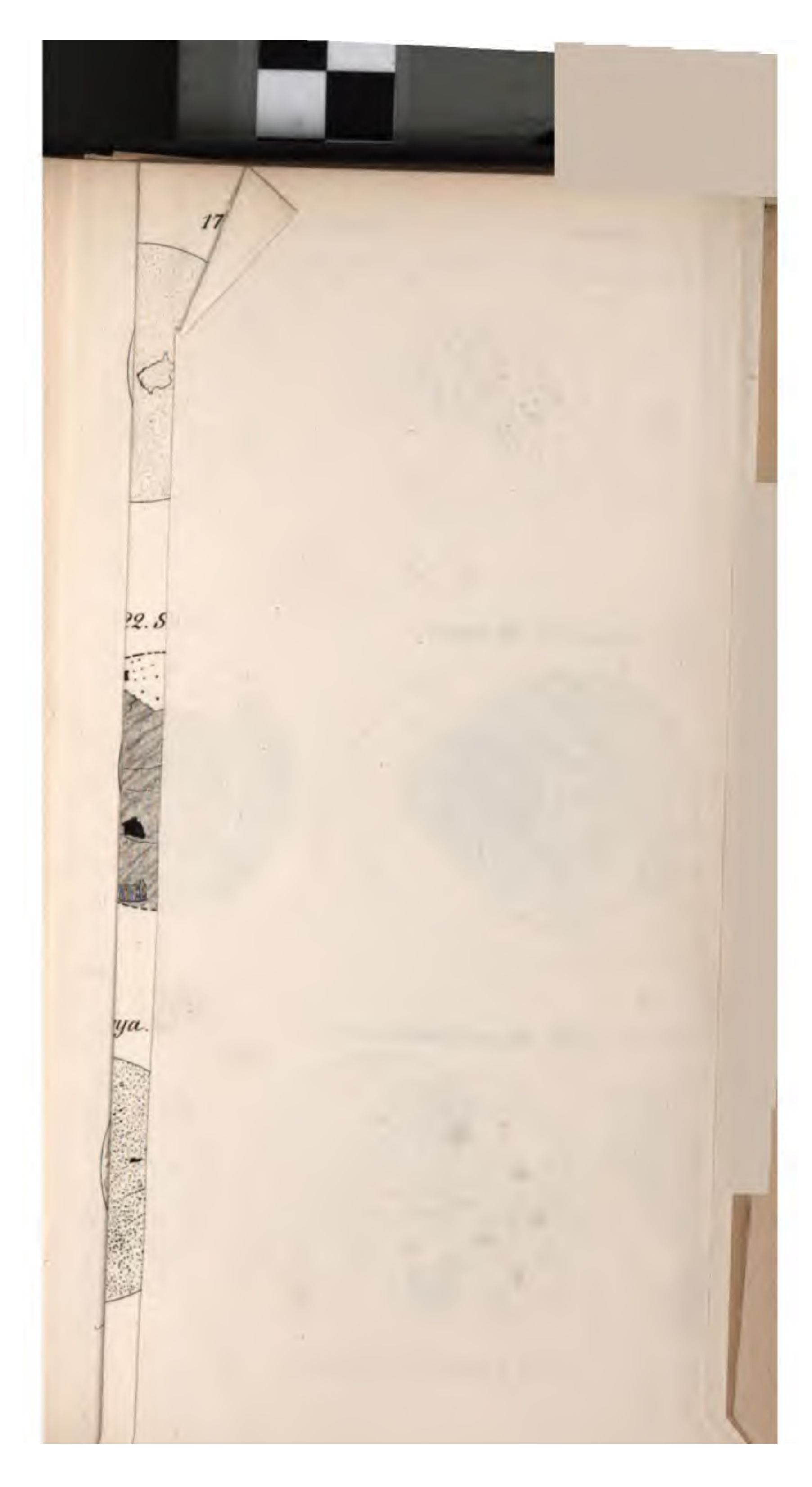
Taf. III.
Nauckit.
9.
10.
11.
12.
Basis p
Axe
Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 111 St. 2.

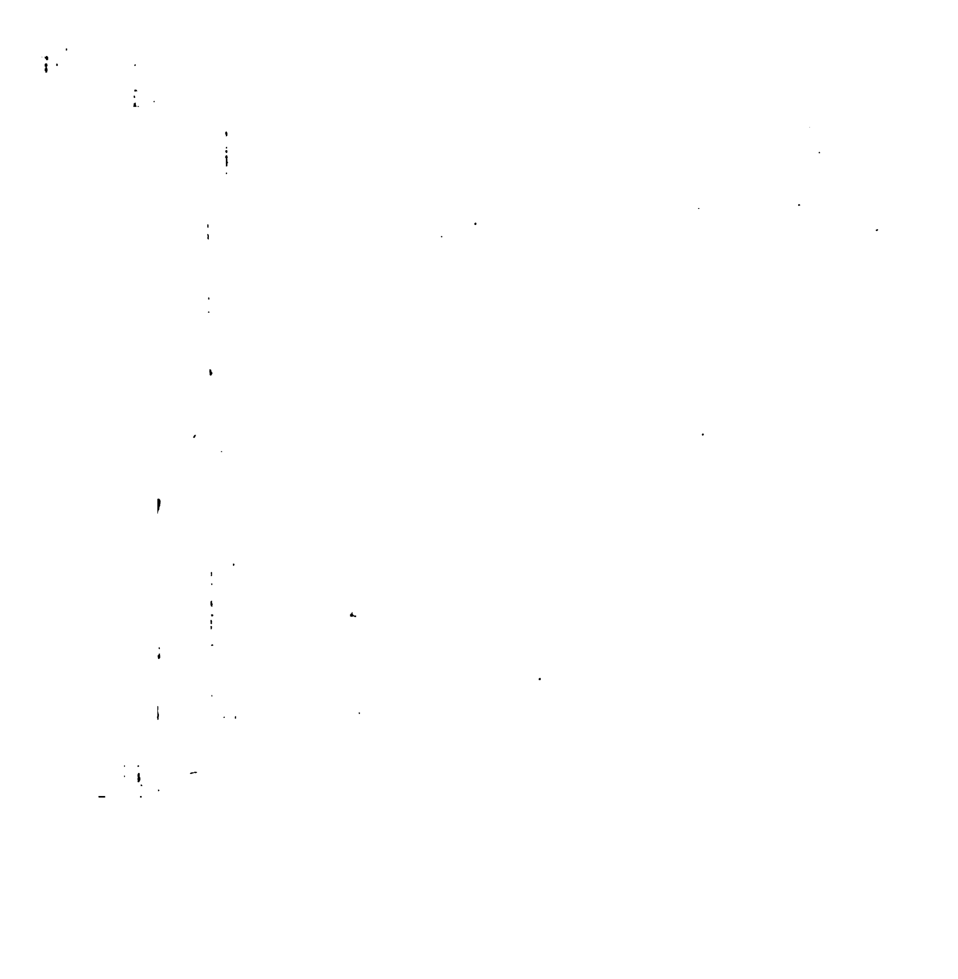
Z.

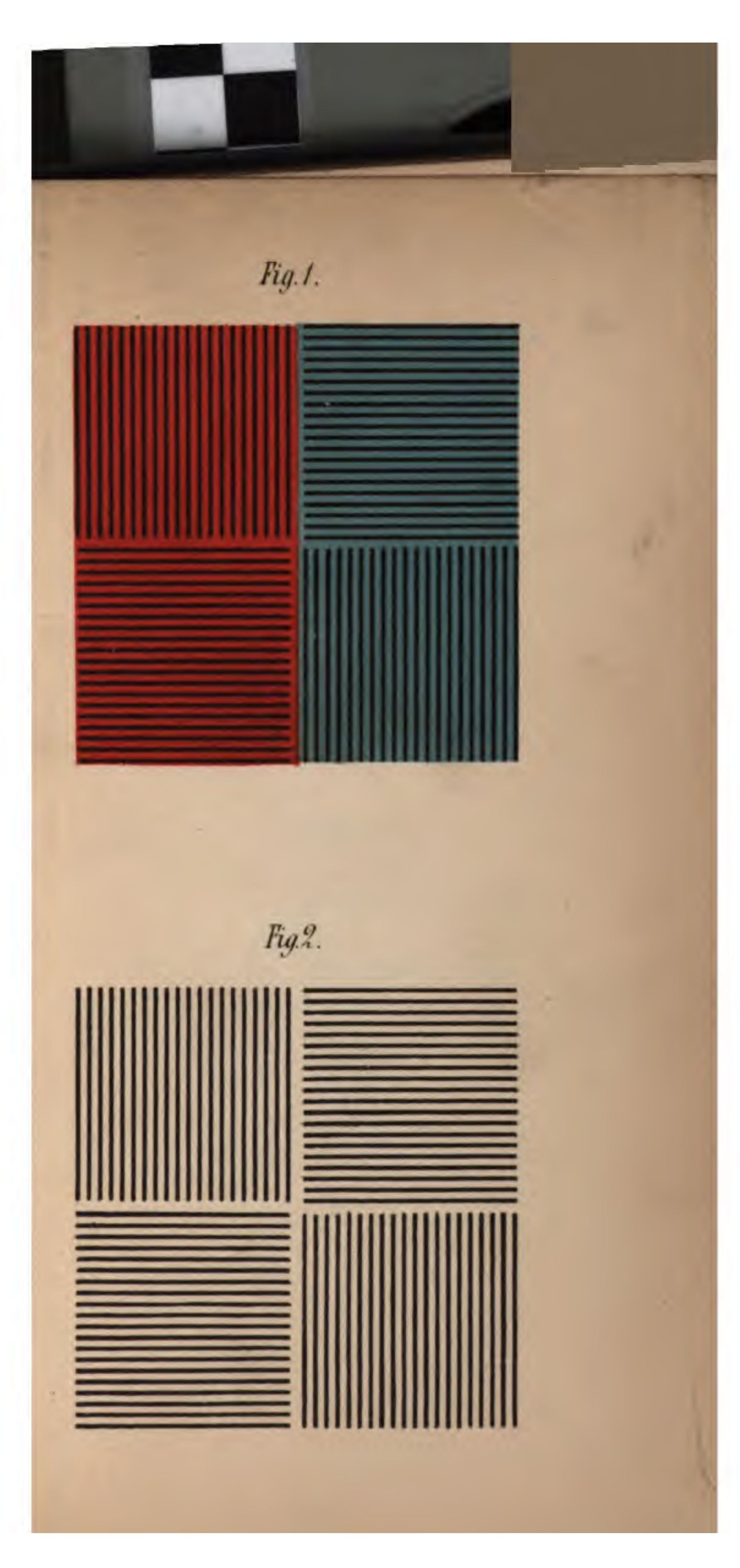


Cl
50
Br
Cl
J
30
0°
C.
35
C
0°
0°
0°
0
0°
-0,01
0°
-0,02

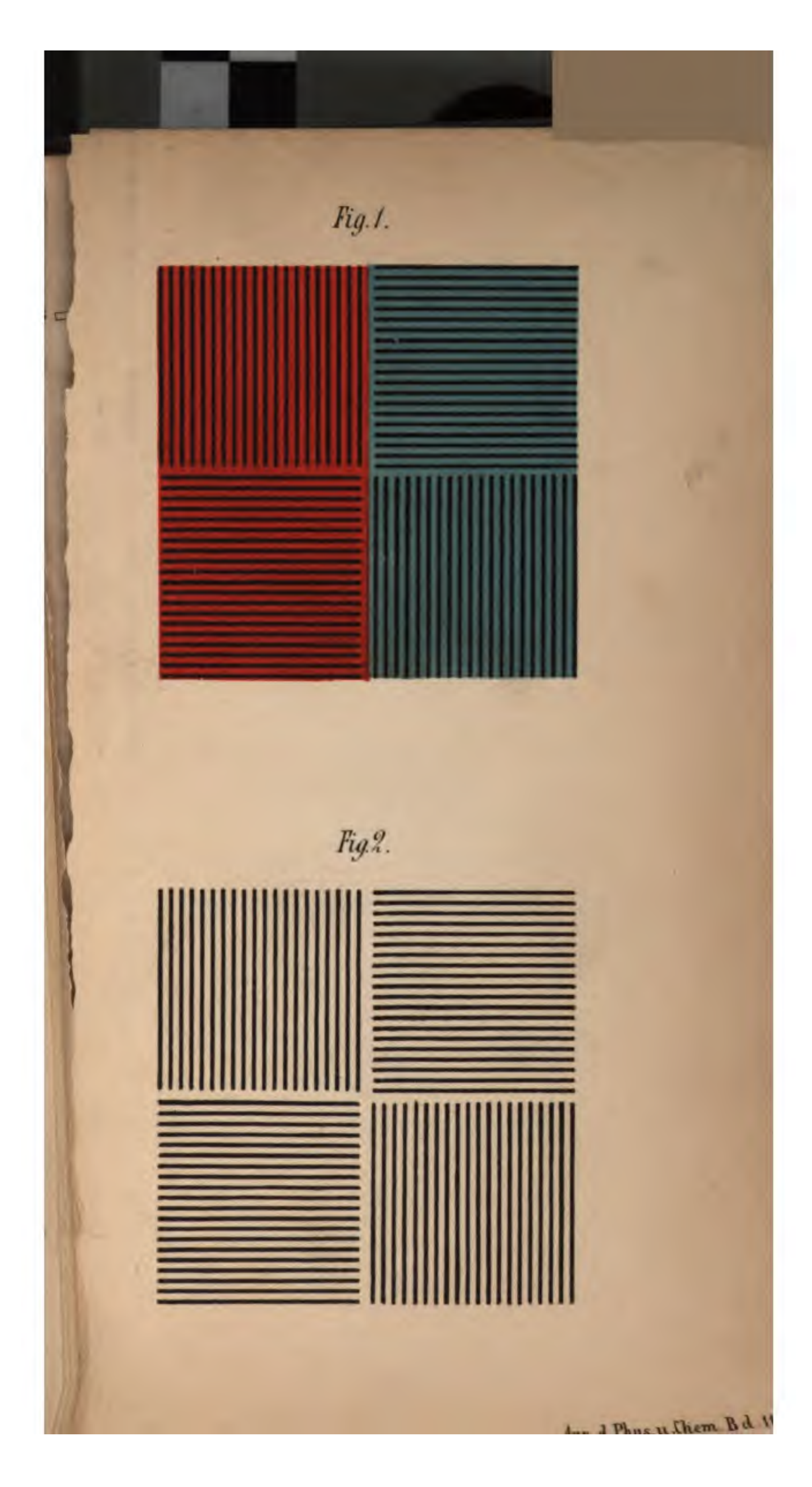


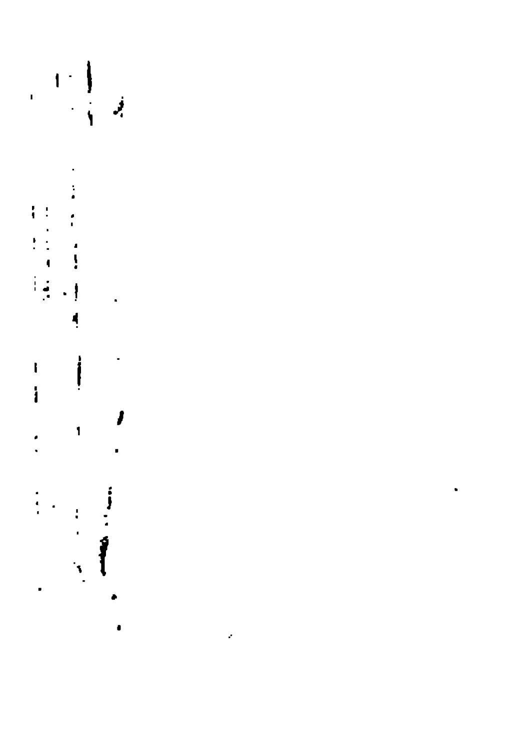





Fig. 1.
Fig. 2.




Fig. 1.
Fig. 2.



3.

4.



Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12. a,

b,

Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 15. a,

b,

c,

Fig. 16. a,

b,

